Standard Electrica

ASSOCIADA

DA

INTERNATIONAL TELEPHONE AND TELEGRAPH CORP

- EQUIPAMENTOS PARA TODOS OS GÉNEROS DE COMUNICAÇÕES ELÉCTRICAS por rádio e por circuitos metálicos.
- EQUIPAMENTOS DE TODAS AS POTÊNCIAS PARA RADIODIFUSÃO E TELEVISAO.
- GRANDES E PEQUENAS CENTRAIS TELEFONICAS, manuais e automáticas.
- TODO O GÉNERO DE APARELHAGEM MANUAL E AUTOMÁTICA para instalações telefónicas e telegráficas.
- FORNOS ELÉCTRICOS desde pequenas potências, com aquecimento por correntes de radiofreqüência.
- SISTEMAS PATENTEADOS, DE ANTENAS de alta eficiência.
- CABOS DE TODOS OS TIPOS para comunicações em tôdas as freqüências e para transporte de energia.

Telefone 2 3111/2/3 Rua Augusta, 27 LISBOA

SÍNTESE DO AMONÍACO

PELO ENG.º QUÍMICO INDUSTRIAL (I. S. T.) HENRIQUE MARQUES PEREIRA
(União Fabril do Azoto)

(Continuação)

C. D. 661.5

II — VELOCIDADE DE REACÇÃO

1 — Considerações teóricas

Segundo Temkin e Pizhew é [17]

$$\frac{dN_{NH_3}}{dt'} = K_1 \frac{p_{N_2} (p_{H_2})^{3/2}}{p_{NH_3}} - K_2 \frac{p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{3/2}} \quad (24)$$

em que dt' é o intervalo de tempo e K_1 e K_2 são as constantes de velocidades das reacções directa e inversa respectivamente, em

$$3H_2 + N_2 \rightleftarrows 2NH_3$$

Ora

$$p_{N_2} = 1/4\ (p - p_{NH_3}) = 1/4\ p\ (1 - z) \quad (25)$$

$$p_{H_2} = 3/4\ (p - p_{NH_3}) = 3/4\ p\ (1 - z) \quad (26)$$

$$p_{NH_3} = pz \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \quad (27)$$

Sendo

$$z = [NH_3] = \frac{p_{NN_3}}{p}$$

Se foram N e N' o número inicial e instantâneo de moléculas é

$$N = N' + N'z = N'\ (1 + z) \quad . \ . \ . \quad (28)$$

e

$$N_{NH_3} = zN' = z \frac{N}{1 + z} \quad . \ . \ . \quad (29)$$

Chama-se «velocidade espacial» num sistema em que uma massa gasosa se escoa através duma massa sólida granular (por exemplo, um catalisador), ao volume de gás que passa na unidade de tempo por unidade de volume (aparente) da massa granular sólida, referido às condições normais de pressão e temperatura. No caso duma reacção com variação de volume a velocidade espacial que se considera é a que corresponde ao volume gasoso final.

No caso presente as velocidades espaciais no convertidor à entrada V e à saída V' estão relacionadas pela expressão

$$V' = \frac{V}{1 + z} \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (30)$$

em virtude de (29). Se considerarmos os intervalos de tempo respectivos teremos

$$t' = {}^1/V'$$

$$t = {}^1/V = \frac{1}{V'\ (1 + z)} = \frac{t'}{1 + z}$$

donde

$$dt' = (1 + z)\ dt$$

Substituindo (25), (26), (27), 29) e (31) em (24) obtém-se

$$\frac{N}{(1 + z)^3} \frac{dz}{dt} = K_1 \ . \ \frac{\frac{\sqrt{27}}{32} p^{3/2} (1 - z)^{5/2}}{z} - K_2 \frac{z}{\frac{\sqrt{27}}{8} p^{1/2} (1 - z)^{3/2}}$$

Integrando

$$t = N \ . \ \int_0^z \frac{2\sqrt{27}\ z\ p^{1/2} (1 - z)^{3/2}\ dz}{\left[\frac{27}{16} K_1\ p^2 (1 - z)^4 - 16\ K_2\ z^2\right] (1 + z)^3}$$

Mas

$$\frac{K_1}{K_2} p^2 = K_c^2 \quad . \ . \ . \ . \ . \quad (32)$$

Esta é, também, como é fácil de ver, a condição de equilíbrio que anula o denominador do integral e torna o tempo infinito para $z = z_{equil.}$

Introduzindo (32), substituindo t pela velocidade espacial V e fazendo

$$K_c = \frac{16}{\sqrt{27}} L$$

obtemos finalmente

$$\frac{K_2}{N} = p^{1/2} V \frac{\sqrt{27}}{8} \cdot$$

$$\cdot \int_0^z \frac{z (1-z)^{3/2} dz}{[L^2 (1-z)^4 - z^2] (1+z)^3} =$$

$$= p^{1/2} V \frac{\sqrt{27}}{8} I \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (33)$$

designando por I o integral.

O valor de K_2 depende, para cada pressão e temperatura, da actividade do catalisador; conhecido o seu valor verifica-se que para cada par de valores da pressão e temperatura há uma relação bem determinada entre a velocidade espacial e a concentração de amoníaco obtida. Os valores calculados pela fórmula (33) coincidem aproximadamente com os experimentais. Assim, numa série de ensaios do Fixed Nitrogen Research Laboratory determinou-se para um catalisador de promotor duplo (*) a relação entre z e v a 475° C e várias pressões, obtendo-se o gráfico junto (fig. 5).

(*) V. a 3.ª parte deste artigo

TABELA IV

	100 z	V segundo a Fig. 5 m^3/m^3 h	I segundo (33)	K_2/N	$\sqrt{K_2}$ para N = 4
p = 100 atm	11,0	10.000	0,280	$18,0 \times 10^3$	268
$K_c = 0,555$	9,0	20.000	0,156	$20,3 \times 10^3$	283
$L^2 = 3,26 \times 10^{-2}$	7,8	30.000	0,113	$22,0 \times 10^3$	297
	6,9	40.000	0,082	$21,4 \times 10^3$	292
	6,5	50.000	0,072	$23,2 \times 10^3$	306
p = 300 atm	25,0	10.000	0,0892	$9,2 \times 10^3$	192
$K_c = 1,925$	21,5	20.000	0,0621	$12,6 \times 10^3$	224
$L^2 = 42,6 \times 10^{-2}$	18,3	30.000	0,0421	$12,8 \times 10^3$	226
	16,0	40.000	0,0316	$12,8 \times 10^3$	226
	14,0	50.000	0,0241	$12,2 \times 10^3$	221
	13,0	60.000	0,0209	$12,7 \times 10^3$	225
p = 600 atm	39,0	10.000	0,0325	$5,2 \times 10^3$	143
$K_c = 5,29$	34,7	20.000	0,0232	$7,4 \times 10^3$	173
$L^2 = 3,29$	30,0	30.000	0,0161	$7,7 \times 10^3$	175
	26,7	40.000	0,0125	$7,9 \times 10^3$	178
	24,8	50.000	0,0108	$8,6 \times 10^3$	185
	23,0	60.000	0,0093	$8,9 \times 10^3$	189
p = 1000 atm	54,0	10.000	0,00917	$2,5 \times 10^3$	110
$K_c = 14,26$	48,5	20.000	0,00667	$3,8 \times 10^3$	123
$L^2 = 23,5$	43,5	30.000	0,00497	$4,1 \times 10^3$	128
	39,5	40.000	0,00392	$4,3 \times 10^3$	132
	36,5	50.000	0,00326	$4,5 \times 10^3$	134
	34,5	60.000	0,00286	$4,7 \times 10^3$	137
	32,0	70.000	0,00242	$4,6 \times 10^3$	139

N. B.: Os valores de K_c foram calculados pelo método de Beattiee Gillespie

Por outro lado, para aquelas pressões e temperaturas determina-se pela fórmula (33) para cada valor de z o valor de K_2/N por integração gráfica (Tabela IV).

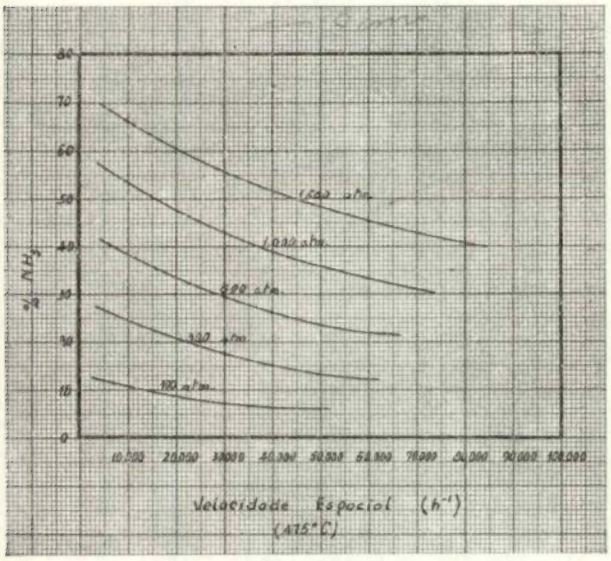


Fig. 5

Observa-se que, exceptuando os valores correpondentes à mais baixa velocidade espacial, a constante $\sqrt{K_2}$ correspondente à velocidade da reacção inversa em

$$1/2\ N_2 + 3/2\ H_2 \rightleftarrows NH_3$$

é sensìvelmente constante. Excluindo os valores correspondentes a $V = 10\,000$ e tomando a média dos restantes obtém-se

p atm.	$\sqrt{K_2}$	$\sqrt{K_1} = \frac{\sqrt{K_2}\ K_c}{p}$
100	294,5	0,163
300	224,4	1,44
600	180,0	1,58
1000	132,7	1,89

Estes resultados permitem a construção do gráfico da fig. 6.

A influência da temperatura na constante K_2 foi estudada por Emmett [17] e Sidorov [17]. Cálculos análogos aos que fizemos a partir dos valores experimentais da figura foram efectuados para outras séries de experiências cujos resultados já tinham sido publicados pelo Fixed Nitrogen Research Laboratory. Duma maneira geral conclui-se que, para uma dada pressão, a constante K_2 aumenta com a temperatura.

Assim, por exemplo, para um catalisador de promotor duplo, a diferentes velocidades espaciais, K_2 era sensìvelmente constante para cada par de valores da pressão e temperatura. Os valores médios a 100 atmosferas, por exemplo, foram

t °C	$\sqrt{K_2}$	$\sqrt{K_1} = \frac{\sqrt{K_2}\ K_c}{p}$
450	310	1,125
400	58	0,383
370	25	0,364

Estes valores estão representados no gráfico da fig. 7

Deve notar-se que os valores experimentais que serviram para verificar a expressão (24) não têm a precisão desejada para o fim em vista; também a mesma expressão se não adapta a certos tipos de catalisador (catalisadores com um só promotor de alumina), não se podendo ainda hoje considerar seguramente estabelecida. O principal mérito da fórmula (24) está em, por um

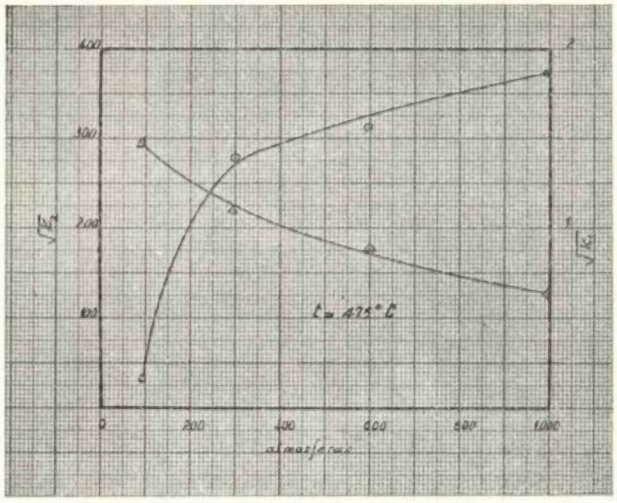


Fig. 6

lado, ser dedutível a partir do mecanismo da absorpção superficial dos gases sobre o catalisador, e por outro concordar razoàvelmente com a experiência, mostrando ainda ser verosímil a hipótese da absorpção do azoto superficialmente em camada monomolecular.

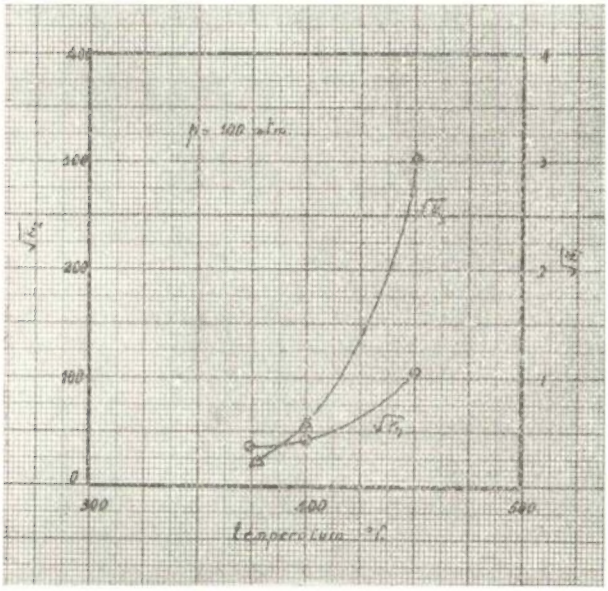


Fig. 7

Do ponto de vista da velocidade da reacção, vê-se, em última análise, que haverá vantagem em realizar a síntese do amoníaco a elevada pressão e a alta temperatura. Como por outro lado o equilíbrio da reacção é tanto mais favorável à síntese quanto maior a pressão e mais baixa a temperatura, vê-se que na prática se terá de trabalhar a elevada pressão e a uma temperatura média correspondente a um compromisso que limita a temperatura entre 400° C e 600° C.

Consideremos agora a influência da composição. Dum modo geral as equações (25) e (26) escrevem-se

$$p_{N_2} = \alpha\,(p - p_{NH_3}) = \alpha\, p\,(1 - z) \qquad (25')$$

$$p_{H_2} = (1 - \alpha)\,(p - p_{NH_3}) = (1 - \alpha)\, p\,(1 - z) \qquad (26')$$

Obtém-se então por um processo análogo ao anterior

$$\frac{K_2}{N} = p^{1/2}\,(1 - \alpha)^{3/2}\,V \;.$$

$$\cdot \int_0^z \frac{z\,(1 - z)^{3/2}\,dz}{[K^2_c\,\alpha\,(1 - \alpha)^3\,(1 - z)^4 - z^2]\,(1 + z)^3} \qquad (33')$$

Os máximos e mínimos desta função, em relação a α serão dados por

$$0 = \frac{\partial\, K_{2/N}}{\partial\, \alpha} = p^{1/2}\,V\,3/2\,(1 - \alpha)^{1/2} \int_0^z \frac{z\,(1 - z)^{3/2}\,dz}{[K^2_c\,\alpha\,(1 - \alpha)^3\,(1 - z)^4 - z^2]\,(1 + z)^3} -$$

$$- p^{1/2}\,V\,(1 - \alpha)^{3/2} \int_0^z \frac{z\,(1 - z)^{3/2}\,(1 + z)^3\,K^2_c\,(1 - z)^4\,[(1 - \alpha)^3 - 3\,\alpha\,(1 - \alpha)^2]\,dz}{[K^2_c\,\alpha\,(1 - \alpha)^3\,(1 - z)^4 - z^2]^2\,(1 + z)^6}$$

ou, simplificando e para $\alpha \neq 1$

$$\int_0^z \frac{[K^2_c\,\alpha\,(1 - \alpha)^3\,(1 - z)^4 - z^2]\,z\,(1 - z)^{3/2} - (1 - \alpha)^3\,z\,(1 - z)^{11/2}\,K^2_c\,(1 - 4\,\alpha)}{[K^2_c\,\alpha\,(1 - \alpha)^3\,(1 - z)^4 - z^2]^2\,(1 + z)^3}\,dz = 0$$

Finalmente, como conclusão dos gráficos das figuras podemos afirmar:

1.° — A temperatura constante a velocidade da reacção directa aumenta quando aumenta a pressão; a velocidade da reacção inversa diminui quando aumenta a pressão.

2.° — A pressão constante a velocidade da reacção directa e a velocidade da reacção inversa aumentam ambas quando aumenta a temperatura.

Terá então de ser o numerador nulo. Para $z \neq 1$ teremos

$$K_c\,(1 - \alpha)^{3/2}\,(5\,\alpha - 1)^{1/2}\,(1 - z)^2 - z = 0$$

Façamos

$$(1 - \alpha)^{3/2}\,(5\,\alpha - 1)^{1/2} = \frac{z}{K_c\,(1 - z)^2}$$

$$(1 - \alpha)^{3/2}\,(5\,\alpha - 1)^{1/2} = F\,(\alpha)$$

$$\frac{z}{K_c\,(1-z)^2} = F\,(z)$$

$$F\,(\alpha) = F\,(z)$$

As funções F (α) e F (z) são representadas no gráfico da fig. 8, a segunda das quais para 475° C e 550° C, 300 atm e 600 atm. Vê-se que para cada valor de z há dois valores de α tais que F (α) = F (z).

1.° — Quanto mais alta a pressão para uma mesma temperatura, menor é a percentagem de hidrogénio mais conveniente.

2.° — Quanto mais alta temperatura para uma mesma pressão maior a percentagem de hidrogénio mais conveniente.

Não há ainda experiências suficientes para verificar com exactidão os valores que

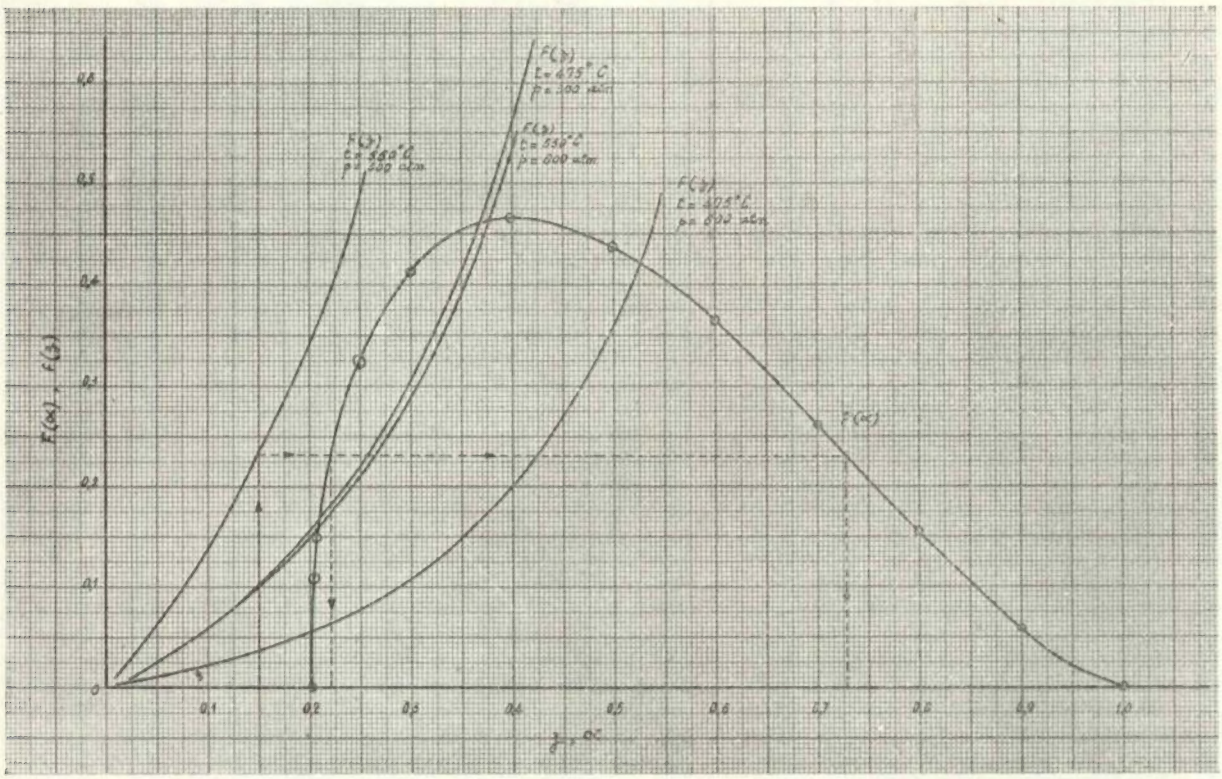


Fig. 8

Para $\alpha < 0{,}4$ é F (α) < F (z_1) quando $\alpha < \alpha_1$, tal que F (α_1) = F (z_1). É então $\frac{\partial\, K_2/N}{\partial\, \alpha} < 0$ e estes valores correspondem a mínimos. Igualmente se verifica que para $\alpha > 0{,}4$ os valores correspondem a máximos. Para cada valor de z se acham assim dois valores de α, um correspondente ao mínimo e outro ao máximo.

Transformando os valores de α em percentagens de hidrogénio obtêm-se os dois gráficos (fig 9 e 10) que indicam as percentagens mais convenientes de hidrogénio e aquelas a evitar. Duma maneira geral conclui-se:

se podem obter por este método. No entanto é possível confirmar as conclusões gerais. Assim, fazendo um gráfico de K_2/N para 3 pressões e duas temperaturas a uma mesma velocidade espacial, e para 3 composições diferentes (fig. 11) a partir das experiências do «Fixed Nitrogen Research Laboratory» nota-se

1.° — comparando as curvas (a) (b) e (c) a 400° C a velocidade de reacção mais elevada correspondente à mistura $3\,H_2 : 1\,N_2$ a 33,3 e 66,6 atms. passa a corresponder à mistura $1H_2 : 1N_2$ a 100 atm. Uma conclusão semelhante se tira a 370° C comparando as curvas (a') (b') e (c').

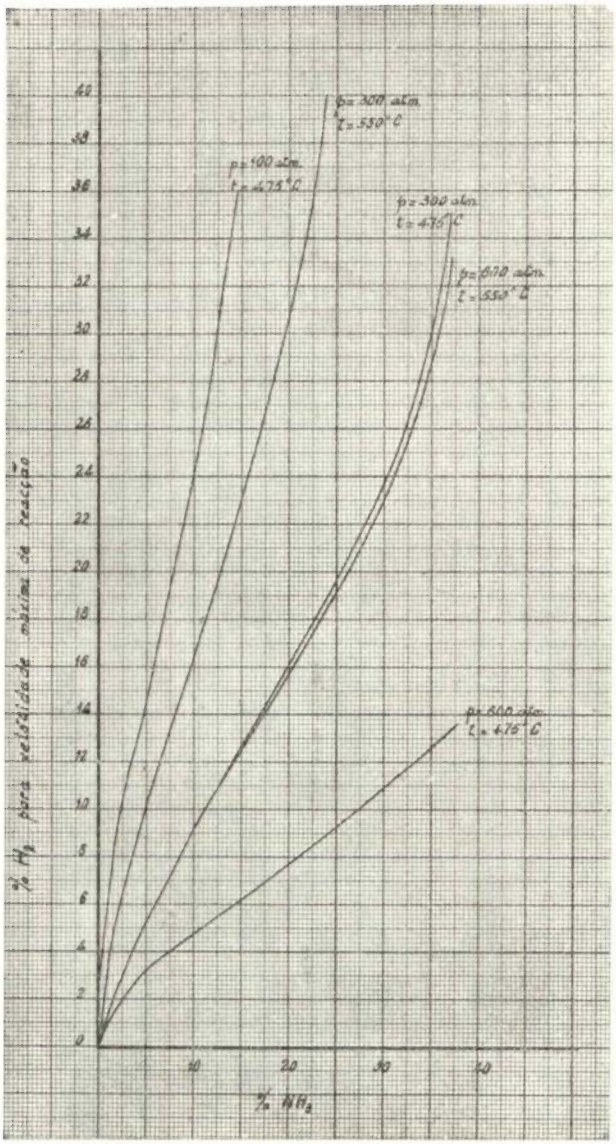


Fig. 9

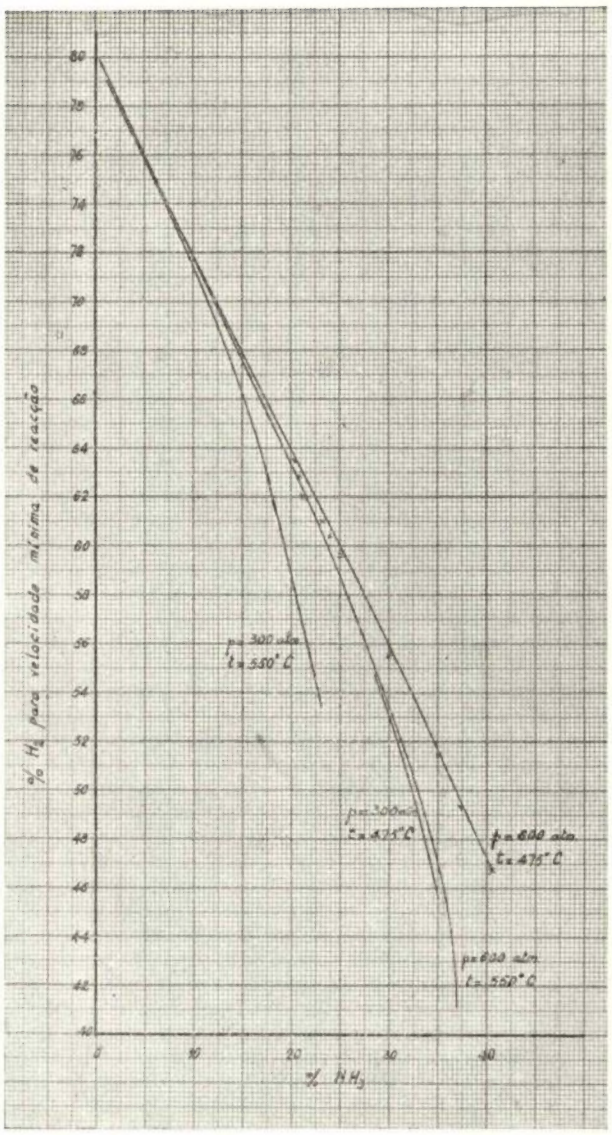


Fig. 10

2.º — comparando as curvas (a) e (a') a 100 atm a velocidade de reacção mais elevada que a 370° C corresponde à mistura $1H_2 : 3N_2$ passa a 400° C a corresponder à mistura $1H_2 : 1N_2$. A mesma conclusão se tira comparando as curvas (b) e (b') a 66,6 atm.

Embora cada curva só tenha 3 pontos, e não se possam portanto determinar as composições correspondentes ao máximo ficam todavia verificadas as conclusões no que se refere à influência da pressão e temperatura.

2 — Aplicações

As condições anteriores mostram que a percentagem de amoníaco diminui à medida que aumenta a velocidade espacial. É, por outro lado, fácil verificar que a quantidade total de amoníaco produzida aumenta quando aumenta a velocidade espacial, apesar da diminuição da percentagem de amoníaco no gás. Assim, se num convertidor houver C toneladas de catalisador, de densidade 2, o gás tiver z' % NH_3 à entrada e z % NH_3 à saída circulando com velocidade

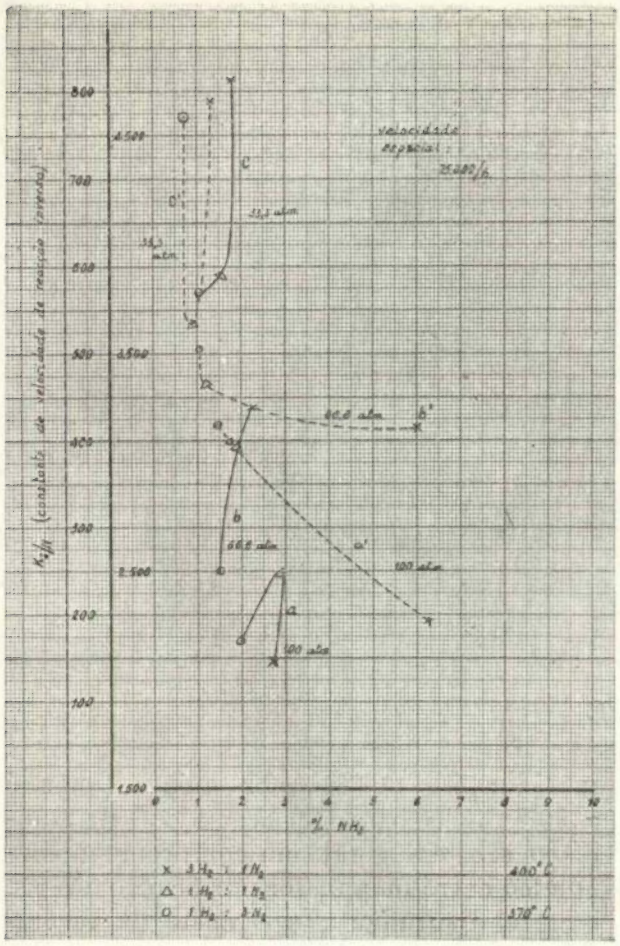


Fig. 11

espacial V, a produção diária em toneladas de amoníaco será (*)

$$Q = 9{,}1\ C\ V\ \frac{z - z'}{100 + z'} \times 10^{-3} \qquad (34)$$

Esta expressão permite a construção dos gráficos das fig. 12 e 13.

O exame destas figuras revela que haverá vantagem em aumentar a velocidade espacial enquanto for económico fazê-lo. Quer por virtude da contracção que sofre ao reagir, quer por virtude das perdas de pressão que se originam ao passar pelos aparelhos compreendidos entre a saída e a entrada do convertidor, o gás tem de ser recomprimido (**) antes de voltar a entrar no convertidor. E as despesas da recompressão crescem com a velocidade espacial.

O valor óptimo da velocidade espacial sob o ponto de vista económico, é variável de caso para caso. Depende, além das características próprias de cada processo

(*) Supõe-se, como industrialmente, que o amoníaco retirado até à percentagem z' constitui a produção e que o gás com z' % entra novamente no convertidor.

(**) O sistema do processo Casale, embora algumas vezes não use um compressor de circulação equivale, para o raciocínio, pràticamente ao mesmo.

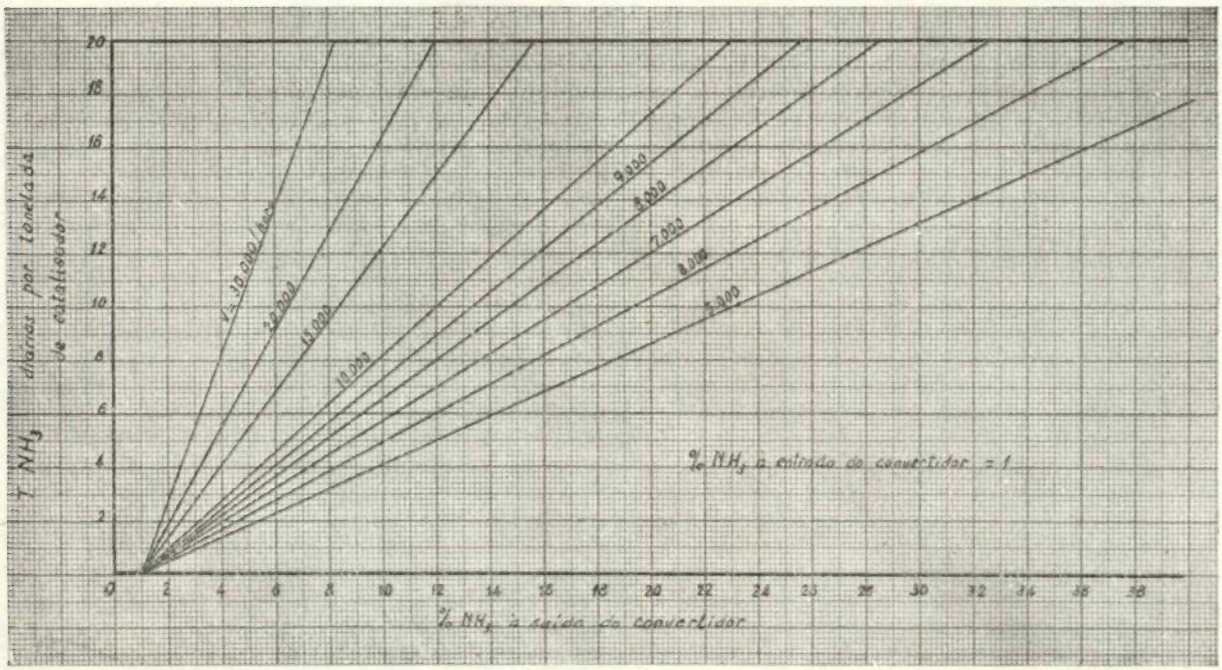


Fig. 12

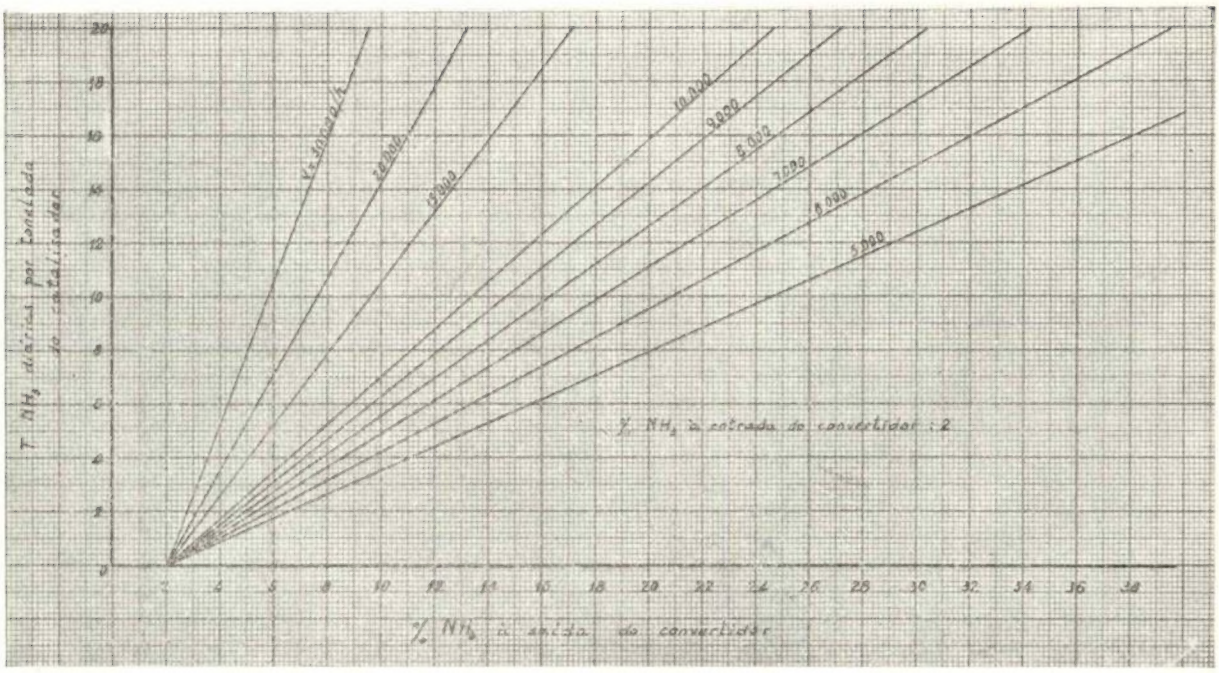


Fig. 13

industrial, do valor da percentagem de amoníaco para uma dada velocidade espacial e portanto do tipo e idade do catalisador e da pureza do gás. Na prática cada processo fixa, para um dado convertidor, a quantidade de catalisador dum certo tipo (veja adiante) e a velocidade espacial é ulteriormente variada de modo a utilizar a totalidade das matérias-primas fornecidas.

Afirmou-se várias vezes na literatura que a maioria dos processos industriais em vigor trabalhava com velocidades espaciais de 40.000/hora, ou menos. Os números publicados recentemente sobre o funcionamento das fábricas alemãs permitem calcular velocidades espaciais de

≈ 5.000/hora — processo Haber Bosch — fábrica de Ewald

≈ 6.000/hora — processo N. E. C. — fábrica de Ewald

≈ 9.000 a 17.000/hora (aumenta à medida que envelhece o catalisador) — processo Haber Bosch — Fábrica de Leuna

≈ 18.000 a 24.000/hora — processo Haber Bosch — Fábrica de Victor

Enquanto nos dois primeiros casos a percentagem de amoníaco à saída do convertidor é ≈ 20 %, nos dois últimos é ≈ 10 %. As baixas percentagens de amoníaco são, em geral, um compromisso económico entre uma maior purificação do gás, sempre dispendiosa, e o custo da recompressão correspondente a uma maior velocidade espacial.

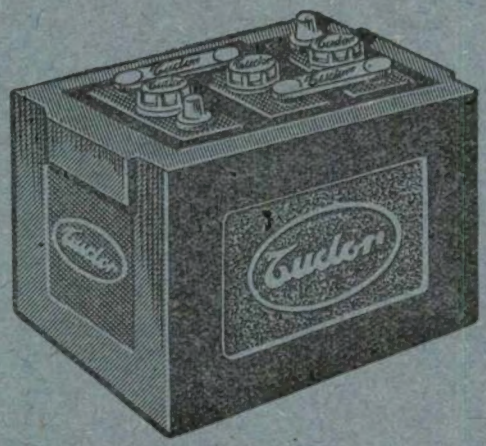
Finalmente, tem influência marcada a questão da velocidade da reacção atrás estudada. As altas pressões, favorecendo a velocidade da reacção directa, permitem trabalhar a maiores velocidades espaciais; como a velocidade de recirculação é fixada dentro de limites relativamente estreitos pelo valor da produção desejada, diminui-se na prática a quantidade do catalisador. É característico dos processos a elevada pressão o emprego de pequenas quantidades de catalisador. As baixas pressões exigem pelo contrário menores velocidades espaciais, o que se consegue na prática, fixada a velocidade de recirculação, aumentando a quantidade de catalisador.

Assim, é próprio dos processos Casale e Claude, que trabalham respectivamente a 800 e 1000 atm o emprego de baixas quantidades de catalisador (1500 e 1200 kg respectivamente, em convertidores para 20 T NH_3/dia); e do processo Mont Cenis,

BATERIAS DE ARRANQUE

- 15 ANOS DE FABRICAÇÃO EM PORTUGAL
- 15 ANOS AO SERVIÇO DO AUTOMÓVEL

- MAIOR DURAÇÃO
- TÉCNICA MODERNA



- FABRICAÇÃO RECENTE
- FAMA MUNDIAL

QUEM COMPROU BATERIAS
SÓ QUER . . .

— À VENDA EM TODAS AS BOAS CASAS DA ESPECIALIDADE —

ESTAÇÕES DE SERVIÇO EM LISBOA:

AVENIDA ALMIRANTE REIS, 68 — Telef. 51943

RUA DO ALECRIM, 99 — Telef. 20828

Fábrica Portugal

S. A. R. L.

LISBOA

MOBILIÁRIO METÁLICO

EM TODOS OS GÉNEROS

Instalações completas para :

Mobiliário moderno
para

ESCRITÓRIOS
ESCOLAS
BIBLIOTECAS

CLÍNICAS
HOSPITAIS
SANATÓRIOS
CINEMAS
HOTÉIS
ESPLANADAS

SALAS DE EXPOSIÇÕES :

Rua Febo Moniz, 2 a 20 — Praça dos Restauradores, 49 a 57

Avenidas da República e Elias Garcia — Rua da Graça, 82 e 84

que trabalha a 100 atm e 400° C o emprego de elevadas quantidades de catalisador (9T num convertidor para 50 T NH_3/dia).

Independentemente das considerações que temos vindo a fazer a percentagem de amoníaco na mistura gasosa é limitada pela necessidade de subtrair do tubo catalítico o calor da reacção. Como não convém dissipar calor pelas paredes do tubo de catálise (a fim de não diminuir a sua resistência mecânica) este é em geral construído de modo a que as paredes sejam mantidas a baixa temperatura por meio de isolantes internos, permutadores de calor entre o gás frio que entra e o gás quente que sai, ou uma circulação de gás frio junto das paredes. Assim, todo o calor produzido sairá sob a forma de gás quente, a uma temperatura limitada pela resistência mecânica da tubagem de saída, sejam em geral $< 300°$ C. Se fôr C_p o calor específico da mistura gasosa, ΔQ o calor da reacção e z a concentração de amoníaco será

$$(300 - 20)\ C_p \geqslant \Delta Q \times z$$

quando a mistura entrar a 20° C. É fácil ver que esta condição limita 100z a cerca de 20 %. Querendo exceder esta ordem de grandeza o arrefecimento a seguir ao convertidor terá de ser pelo ar; só quando a temperatura tiver baixado a cerca de 300° se poderá usar um refrigerante de água.

Finalmente compreende-se em face do que atrás se disse que na maioria dos casos haverá vantagem em usar uma mistura de hidrogénio e azoto com menos hidrogénio do que 3 : 1. Consegue-se isto mantendo no sistema circulante da síntese uma mistura de proporções mais convenientes, embora alimentando esse sistema constantemente com mistura a 3 : 1.

III — OS CATALISADORES NA SÍNTESE DO AMONÍACO

1 — Resumo histórico:

Os primeiros estudos sobre a síntese catalítica do amoníaco abrangeram um número elevado de metais. Sobre estes catalisadores poderá consultar-se Waeser [18]. A primeira realização industrial da síntese de amoníaco foi feita na Alemanha pela Badische Anilin und Soda Fabrik; o processo respectivo, conhecido por Haber-Bosch, patenteou sucessivamente um número elevado de preparações [19] entre 1910 e 1931. Surgiram depois as dos processos Claude [20], Casale [21], Fauser, Mont Cenis, N. E. C.

O segundo estudo de grande envergadura sobre os catalisadores da síntese do amoníaco foi feito em França [22]. O terceiro foi feito nos E. U. A. pelo Fixed Nitrogen Research Laboratory [23].

2 — Tipos de Catalisadores:

Os catalisadores para a síntese do amoníaco hoje em dia usados têm por base o ferro, preparado de diversas maneiras, e com promotores variados. Neles podemos distinguir 3 grupos:

1) Catalisadores à base do ferro pròpriamente ditos, descobertos na Alemanha e aperfeiçoamento na América.
2) Catalisadores à base de ferro preparados a partir de cianetos simples ou complexos.
3) Catalisadores à base do ferro-molibdério. Estes últimos catalisadores, embora patenteados por vários dos processos principais de fabricação do amoníaco, parece já hoje não ser usados industrialmente.

Deve notar-se que, embora se distingam por comodidade de exposição 3 grupos de catalisadores, em qualquer dos casos a substância activa fundamental é sempre a mesma, a saber: o ferro.

1 — *Catalisadores à base de ferro pròpriamente dito*

Os estudos do Fixed Nitrogen Research Laboratory podem resumir-se como segue:

1.°) Larson et al. [24] repetiram os trabalhos alemães e franceses e concluíram também que era o ferro tendo como

promotores óxidos difìcilmente redutíveis (SiO_2, Al_2O_3, OZn, etc.) o catalisador de maior actividade (*) dentro da longa série de metais estudada.

2.º) Verificou-se [25] que a adição dum óxido acídico ou anfotérico (Al_2O_3, ZnO_2, TiO_2, SiO_2) e dum óxido alcalino simultâneamente num catalisador de ferro aumentava grandemente a sua actividade. O efeito dos óxidos alcalinos só se faz sentir na presença dum óxido difìcilmente redutível [26].

Estes catalisadores por oposição aos primitivos alemães, passaram a chamar-se «de promotores duplos».

3.º) Observou-se [26] que a actividade dos catalisadores de óxido de ferro sem promotores era máxima quando a relação O_3F_2:OFe no catalisador correspondia a O_4Fe_3. A mesma propriedade se mantém para os catalisadores de promotores duplos [54].

4.º) Os catalisadores de promotores duplos eram os que tinham maior resistência às temperaturas elevadas (600° C) [28].

5.º) Os catalisadores com promotor duplo mantêm uma actividade quase constante à medida que se eleva a pressão [29].

4.º) A Badische Anilin und Soda Fabrik (posteriormente I. G. Farbenindustrie A. G., hoje novamente B. A. S. F.) tinha indicado nas primeiras patentes [29] que OH_2, CO, CO_2, SH_2, SO_2 e O_2 eram venenos do catalisador. Os autores americanos verificaram [30] que no vapor de água o veneno era o oxigénio ($3/4\ Fe + OH_2 \rightarrow 1/4\ O_4Fe_3 + H_2$) e que para este gás um catalisador com promotor simples é susceptível de absorver mais oxigénio do que o ferro só para uma mesma percentagem de amoníaco final. A precisão dos resultados não era suficiente para poder distinguir os catalizadores de promotores simples dos de promotores duplos sob este aspecto. Em qualquer caso, e para o vapor de água, um bom catalisador volta à sua actividade inicial, ou quase, uma vez que se suprima o veneno no gás.

Os catalisadores de promotor duplo foram inicialmente preparados [31] fundindo conjuntamente os óxidos de ferro, potássio e magnésio; ou coprecipitando os hidróxidos ou nitratos: precipita-se com um excesso de potassa cáustica uma solução do nitrato ferroso e nitrato de magnésio, filtra-se, seca-se, mói-se até obter um pó que se reduz em corrente de hidrogénio ou atmosfera contendo hidrogénio a 300-700° C. Estes catalisadores davam 25-30 % NH_3 na síntese catalítica a 500° C.

Posteriormente [27] foram adoptados métodos por combustão: o ferro é queimado até ao estado de óxido, este é fundido e os promotores adicionam-se ao banho. O óxido resultante, depois de frio, mói-se à granulometria conveniente e reduz-se como anteriormente. Esta última operação efectua-se, em geral, nos próprios convertidores industriais da síntese.

Hoje em dia a preparação do catalisador faz-se ou a partir de ferro muito puro que se queima em corrente de oxigénio ou a partir de magnetite natural. O ferro empregado é geralmente ferro Armco; nalguns casos, tem-se usado ferro sueco, e tem-se mencionado algumas vezes a possibilidade de usar ferro electrolítico. A literatura de patentes em 1934-35 cita, entre outros métodos deste tipo o de Lalchinow [32]: oxida-se em corrente de oxigénio ferro puro ou minério de ferro, juntando promotores como óxido de alumínio ou nitrato de potássio; recomenda-se manter durante algum tempo o líquido sob corrente de oxigénio fraca; no caso dum minério de ferro (por exemplo, magnetite) contendo uma elevada percentagem de impurezas (4 % SiO_2; 4,2 % OMg; 2,8 % Al_2O_3; 0,8 % OCa; 0,3 % Mn) funde-se com maçarico oxiacetilénico, juntam-se os promotores e mantém-se a massa fundida a alta temperatura o tempo suficiente para que sejam eliminados o enxofre e o fósforo; quando se parte de um óxido de ferro é também vantajoso juntar metade dos promotores ao óxido de ferro, juntando

(*) Entende por actividade a relação % NH_3 real / % NH_3 no equilíbrio.

a segunda metade à massa fundida. O catalisador de Latchinow é próprio para 550° C, 250 atmosferas e uma velocidade espacial de 15.000. Outro método análogo citado pela literatura é o de Kamsolkin et al. [33]: mói-se finamente magnetite, passa-se duas vezes por um separador magnético, juntam-se os promotores (nitrato de potássio, óxido de alumínio), funde-se, pulveriza-se depois de frio, passa-se novamente ao separador magnético duas vezes, funde-se outra vez e mói-se. Este catalisador dá 13,5 — 17 % NH_3 a 200 atmosferas.

Quando, durante a segunda guerra mundial a Tenesse Valley Authority (E. U). decidiu montar uma fábrica de amoníaco sintético, procedeu a um estudo comparativo de catalisadores de promotores duplos preparados a partir de ferro Armco ou a partir de magnetite natural [34]. O catalisador que se usou na fábrica foi uma mistura dos dois por se julgar que se conseguiria deste modo diluir as impurezas de cada um. Esperava-se que o catalisador preparado a partir de magnetite natural conteria mais fósforo, sílica e óxidos alcalino-terrosos, mas menos enxofre e cobre do que o proveniente da combustão do ferro Armco. Julgava-se também que, como esta magnetite sintética tem uma relação $Fe^{++} : Fe^{+++} > 0,5$ se combateria deste modo a tendência à sobreoxidação durante a fusão para introdução dos promotores. Todavia, a experiência demonstrou posteriormente que a actividade dos dois catalisadores era a mesma, possìvelmente porque em qualquer deles as percentagens de impurezas já eram demasiadamente baixas para ter influência. Também em qualquer dos dois métodos se conseguiu uma relação $Fe^{++} : Fe^{+++}$ de 0,5. A experiência demonstrou que o método mais económico é o da magnetite natural. Adiante se indica, juntamente com alguns outros, qual o método de fabricação.

2 — *Catalisadores preparados a partir de cianetos*

Estes catalisadores, obtidos a partir de cianetos duplos de ferro, cianamida férrica, etc., foram industrializados por Uhde a propósito do processo Mont-Cenis.

A questão dos catalisadores de cianetos duplos foi objecto dum estudo profundo efectuado pela I. G. Farben. Das publicações de Mittasch, Kuss, Emert e Ritter [34] se depreende que nem a síntese, nem a decomposição do amoníaco se efectuam na presença dos cianetos complexos de ferro e que sòmente os produtos da decomposição ou redução desses cianetos actuam como catalisadores do amoníaco. Assim $[Fe(CN)_6](NH_4)_4$ e $[Fe(CN)_6]$ Al K decompõe-se pela acção da temperatura e em corrente de hidrogénio dando $(CN)_2$ Fe, que por sua vez é decomposto a partir de 230° C em CFe_3 e C. Por aquecimento prolongado acima de 400° C o carbureto de ferro é reduzido, e no final, a massa metálica é constituída total ou superficialmente por ferros apenas, que é a substância activa. Resumindo tem-se

$$[Fe(CN)_6](NH_4)_4 \rightarrow 4\ CN\ NH_4 + (CN)_2\ Fe$$

$$(CN)_2 Fe \rightarrow (1 - 3\ x)\ Fe + x\ C\ Fe_3 + (2 - x)\ C + N_2$$

onde x é tanto mais próximo de $^1/_3$ quanto mais baixa a temperatura e menor a duração do ensaio.

O primeiro método de que temos notícia para a preparação destes catalisadores data de 1914 [35]: aquecia-se um cianeto duplo ferroso (ou férrico) e alcalino (ou alcalino-terroso) em atmosfera indiferente. Para este catalisador a temperatura de utilização mais conveniente é superior a 400° C, a 250 atmosferas.

A Norsk Hydroelektrisk Kvaelstofaktieeselskab propôs seguidamente [36], em vez dos cianetos duplos, cianetos simples ou complexos de ferro sem cianeto alcalino ou alcalino-terroso, ou nos quais a proporção molecular alcali : ferro é inferior a 2 : 1.

Temos assim

$$(CN)_2 Fe;\ [Fe(CN)_6]H_4;\ [Fe(CN)_6]NH_4$$

por um lado, e

$$[Fe(CN)_6]K(NH_4)_3;\ [Fe(CN)_6]KFe_2;\ ]Fe(CN)_6]KFe$$

por outro.

No caso de não haver metal alcalino ou alcalino-terroso no ferrocianeto é vantajoso acrescentar um composto alcalino ou alcalino-terroso em proporção inferior à indicada.

Estes catalisadores eram próprios para a síntese a menos de 400° C e 100 atmosferas.

Segundo Uhde[37] pode preparar-se um catalisador deste grupo misturando soluções de ferrocianeto de potássio e cloreto ou sulfato de alumínio, evaporando à secura no vácuo, moendo a pó e reduzindo em corrente de $H_2 — N_2$ a 300° — 400° C sob pressão.

Hurter[38] indica um método análogo: misturar soluções de ferrocianeto de potássio e cloreto de zircónio, evaporar a mistura, secar o precipitado e reduzir em corrente de $H_2 — N_2$ a 400° C e 90 atmosferas.

A Sociedade Alpina detentora de várias patentes de catalisadores usados industrialmente cita os dois seguintes métodos:

a) acção dum ácido forte (ClH, SO_4H_2; PO_4H_3; FH) sobre um ferrocianeto alcalino ou alcalino-terroso, seguido de evaporação[39];

b) aquecer uma solução de ferrocianeto de potássio e cloreto de alumínio; filtra-se o precipitado de ferrocianeto de alumínio e seca-se[40].

Enquanto os catalisadores de promotores duplos à base do ferro pròpriamente ditos, que formam o primeiro dos três grupos atrás mencionados se usam a temperaturas de 450° C a 600° C e a pressões de 250 a 1000 atmosferas, os catalisadores preparados a partir dos cianetos usam-se a temperaturas inferiores a 400° C e pressões inferiores a 100 atmosferas; hoje em dia, pelo que conhecemos do assunto, são apenas usados no processo Mont-Cenis.

3 — *Catalisadores à base de Ferro-Molibdénio*

Estes catalisadores foram primeiramente estudados de maneira sistemática por Greenwood (que participou nos primeiros estudos sobre a síntese do amoníaco com Haber), autor com Humphrey et al. do processo de Synthetic Amonia and Nitrates Ltd., uma das firmas que passaram a fazer parte da Imperial Chemical Industries.

Entre os 400 catalisadores estudados por Urbain, Guichard, Vavon, Cornec, Cantagrel, Stevenson, Appard, Bourdial[22] também foram estes os mais activos.

Há dois métodos de preparação:

1) Evaporar uma solução de molibdato de amónio e nitrato de ferro (quantidades iguais de ferro e molibdénio), calcinar em mufla a 600° e reduzir pelo hidrogénio. Podem acrescentar-se com vantagem a este catalisador óxidos refractários (ThO_2, Al_2O_3) juntando o nitrato respectivo à solução inicial.
2) Precipitar o molibdato de ferro a partir duma solução pouco ácida de molibdato de amónio e nitrato de ferro, filtrar, secar a 100° e calcinar até 1000° C. Quanto mais elevada a temperatura de calcinação a partir de 400° C maior a resistência posterior do catalisador às temperaturas elevadas. Neste processo não é possível juntar os óxidos refractários que destroiem o molibdato de ferro.

Em qualquer dos casos o produto final é o ferro molibdénio. Os venenos são S, Se, Te, As, B, O, OH_2, entre outros. A resistência ao oxigénio é relativamente elevada.

Finalmente deve acrescentar-se que qualquer método de preparação de catalisadores, tal como são usados para a síntese do amoníaco, deve procurar a produção de grânulos duros, de elevada porosidade, resistindo às manipulações industriais sem esboroamento, e não aglomerando pela acção da temperatura.

3 — Mecanismo da Catálise

Não é nosso propósito expor circunstanciadamente o que até hoje foi publicado sobre o mecanismo da síntese do amoníaco. A análise feita pelo Fixed Nitrogen Research Laboratory[41] (Larson, Newton, Hawkins,

Brooks, Tour, Richardson, Karrer, Dodge, Black, Almquist, Grittenden, Wychoff) e pelos autores alemães, por outro (Mittasch[42], Frankenburger, Lehrer[43], Eisenhut[43], Kaupp[43], Mayrhofer, Kennecke[44], Kuss, Mayer, Assman, Dürr, Messner[45], Schwanberger[46]) permite arquitectar o seguinte raciocínio:

1.º) Verificou-se pela absorpção do oxigénio que uma pequena parte dos átomos à superfície do ferro do catalisador era muito mais reactiva do que a restante.

Para o equilíbrio

$$(1) \quad \text{Fe activo} \rightleftarrows \text{Fe}$$

é a 444° C

$$\Delta F^{o} = -RT \log K = -11.500 \text{ cal}$$
$$K \cong 2600$$

2.º) Para a reacção

$$(2) \quad 2\,NFe_4 \rightleftarrows 8\,Fe + N_2$$

a 444° C a constante do equilíbrio é

$$K' = P_{N_2} = 4300 \text{ atmosferas}$$

Supondo que os átomos de ferro que participam na reacção (2) são os mais activos considerados em (1)

$$2\,NFe_4 \rightleftarrows N_2 + xFe \text{ activo} + (7 - x)\,Fe$$

deduz-se que a pressão de decomposição do nitrato de ferro seria inferior a 100 atmosferas para $x < 0{,}766$

$$\frac{K'}{K^{0,766}} = \frac{4300}{2600^{0,766}} = 100 \text{ atmosferas}$$

Temos assim a possibilidade de formação de nitrato de ferro a pressões da ordem das empregadas na síntese do amoníaco apesar da pressão de dissociação calculada para a reacção (2) ser de 4300 atmosferas.

3.º) O exame pelos raios X mostrou a existência a 400° C no ferro de várias fases em solução sólida

Ferro α com um mínimo de 0,4 % N
aprox. NFe_4 com N entre 5,5 e 6 %
aprox. NFe_3 com N entre 6 e 8 %

4.º) Confirmada a existência de nitretos de ferro no catalisador supõe-se que o mecanismo da síntese seria a formação dos nitretos e a redução ulterior pelo hidrogénio até ao estado de amoníaco. Até hoje, no entanto, não se conseguiu fazer reagir o azoto com o ferro dos catalisadores em quantidades directamente mensuráveis, o que se explica pelo número reduzido de átomos de ferro activos e o valor elevado de K'. Finalmente deve acrescentar-se que as observações efectuadas não excluem a possibilidade dos nitretos indicados não serem compostos químicos pròpriamente ditos mas apenas o resultado da adsorpção superficial do azoto pelo ferro.

5.º) O papel dos promotores seria o de impedir, pela formação duma estrutura molecular interna do tipo das espinelas (Al_2O_4Fe), a aglomeração de ferro pela acção da temperatura com a consequente diminuição da superfície activa.

Para um estudo mais completo do assunto consulte-se ainda a ref. (41).

4 — Catalisadores industriais:

Antes de indicarmos o que o exame recente de algumas fábricas revelou lembra-se que na prática se usa frequentemente um pre-convertidor antes do convertidor principal e cuja finalidade é retirar ao gás os venenos do catalisador. Para isso empregam-se nos pre-convertidores dois tipos de catalisadores:

a) metanadores, nas fábricas onde os gases têm origem no carvão, coque, lenhite, madeira e contêm por isso CO e CO_2.

O papel do metanador é então o de efectuar as reacções:

$$CO + 3\,H_2 \rightarrow CH_4 + OH_2$$
$$CO_2 + 4\,H_2 \rightarrow CH_4 + 2\,OH_2$$

e acessòriamente

$$^1/_2\ O + H_2 \rightarrow OH_2$$

b) desoxidantes, nas fábricas cujo hidrogénio tem origem electrolítica. O papel de desoxidante é então apenas o de efectuar a última das reacções anteriores.

As informações que recentemente foram divulgadas sobre catalisadores para a síntese do amoníaco podem resumir-se no quadro junto, ao qual há a acrescentar o seguinte:

1 — *Fábrica:* Badische Anilin und Soda Fabrik (antigamente Interessen Gemeinshaft Farben Industrie Aktiengesellschaft).

Situada em: Oppau bei Ludwigshafen-am-Rhein, Alemanha (zona francesa de ocupação.

Os pré-convertidores que primitivamente existiam deixaram de usar-se por falta de espaço[41].

2 — *Fábrica:* Mineraldünger Leuna Werke (antigamente I. G. Farben).

Situada em: Leuna, Merserburg, Alemanha (zona russa de ocupação).

O catalisador usado é igual ao de Mittasch (o primitivo catalisador Haber-Bosch) mas com menos cal. O catalisador de Mittasch é melhor para gases contendo OH_2; o catalisador da I. G. Farben é preferível para gases secos como os de Leuna.

Preparação do catalisador: Colocar num recipiente de ferro arrefecido a água, de 50 cm de diâmetro e 15 cm de altura, 19 kg de ferro sueco (ou ferro de carvão de madeira, usado durante a última guerra) em pequenos pedaços; queimar com oxigénio durante 10 m, juntar 1 kg de promotor e continuar a oxidação mais 20 m. Vasar a massa fundida num recipiente de ferro, deixar arrefecer, triturar e peneirar. Aproveitar a fracção entre 5 e 12 mm e voltar a fundir os finos. O promotor fabrica-se dissolvendo 16 kg de Al_2O_3 e 4 kg de NO_3K em 2 l de ácido azótico a 60° Bé e 2 — 4 l de água; ferver, deixar arrefecer e solidificar; por vezes juntar-se um pouco de cal[49].

Regeneração do catalisador: Fundir o catalisador usado num forno eléctrico e proceder como atrás, sem juntar promotor.

3 — *Fábrica:* Gewerkschaft Victor Chemische Werke.

Situada em: (21) Castrop-Rauxel 2, Westf., Alemanha (zona britânica de ocupação).

Preparação do catalisador: Fundir em corrente de oxigénio no forno eléctrico 80 kg de concentrado A Gellivare (magnetite sueca de baixo teor em SiO_2, de Gellivare, perto de Lulea) 8,8 kg de nitrato de alumínio e 2,4 kg de nitrato de potássio. O catalisador é o mesmo quer no sistema Haber Boschquer, no Mont Cenis ou no Claude. Apenas a duração varia.

Preparação do metanador: Reduz-se como normalmente 9 T do anterior num convertidor Uhde, produzindo amoníaco durante 8 dias; arrefece-se o catalisador num sistema circulante de N_2 e 0,3 % O_2 (cerca de 24 h). O metanador fica assim superficialmente reoxidado. Mete-se no pre-convertidor e está pronto a usar-se depois de 3-4 h a 240° C. Este metanador dura mais de 8 meses, ao passo que o antigo de níquel durava 6 8 semanas[48].

4 — *Fábrica:* Bergbau A. G. Ewald-König Ludwig Abteilung Stickstoffwerke.

Situação: Kleine Erkenschwickerstrasse, Oer-Erkenschwick bei Reckinghausen, West.. Alemanha (zona britânica de ocupação).

Processo / Características / Fábrica	Haber Bosch					Casale	Claude	Mont-Cenis		N. E. C.		Brown
	1 Oppau	2 Leuna	3 Victor	4 Ewald	5 Linz	6 Rhur Chemie	3 Victor	7 Hibernia	3 Victor	4 Ewald	8 Welland	9 T. V. A.
$O_4 Fe_3$ %		97,0			≈ 91							
OFe %			43,1	10,3		30,2	43,1	20,3	13,1		20,3		31,6
$O_3 Fe_2$ %			51,7	75,9		66,2	51,7	75,5	51,7		75,9		63,0
$Al_2 O_3$ %	2,5	2,5	2,5	1,3	6	0,5	2,5	1,8	2,5	3	1,3		1,84
OK_2 %	0,4	0,2–0,6	0,32	1,2	3	0,52	0,32	1,2	0,31	1	1,2		1,5
OCa %	< 2,5	variável											
SiO_2 %			0,63	0,55		1,5	0,63	0,68	0,63		0,55		0,25
OMg %			1,60	0,20		0,1	1,60	0,3	0,60		0,20		
C %		0,03	0,09	0,06		0,06	0,09	0,05	0,00		0,06		
P %			0,02	0,01		0,04	0,02	0,02	0,03		0,02		0,009
Ti %				0,29				0,13			0,29		0,20
Fe (met) %													0,4
V %			(x)			(x)	(x)		(x)				
Na %				(x)				(x)			(x)		
S %		0,16											0,005
Cu %													0,029
Pressão atm	250		200–300	320	300–320	850		125		320	320	320	280
Temp. °C					450–600	500–550		440–480					525–550
Vida, dias	250–500	> 1 ano	2 anos	2 anos		33	11	1 a 2 anos	4 anos		2 anos	> 1 ano	> 4 anos
Pre-convertidor	não	sim	sim	sim		não	sim	sim	sim	sim	sim	não	não
T catalis. l^ário/conv.		6	6,3	6		1,5	0,120		9		3	4,7	10,5–10,9
TNH_3/conv/dia		36	60 a 120	50		20					30	63	75,5 a 90
Kg NH_3 horário/Kg cat		0,25	0,40 a 0,80	0,35		0,56					0,42	0,56	0,29 a 0,34
Kg cat/TNH_3 diárias		167	52, 5 a 105	120		75					100	74	64–79
% NH_3 no gás entrado		3–4	2–3					2					4–5
% NH_3 no gás saído		8–10	10	20				8–10			20		16–18
Velocidade espacial		≈ 9.000 a 17.000	18.000 a 23.000	≈ 5.000							6.000		9.000–10.000
Densidade aparente do catalisador		2,0											2,5–2,6
Granulometria de catalisador mm		5–12			10	10–16					4–10		3–7
Impurezas no gás													
CO_2 ppm	0,1–0,2	0,5										6–11	< 25
CO, ppm	100					40						3–4	< 25
inertes %	4–6	4–6	8,2										9–12
S mg/m³		< 0,1											

(x) Não revelados pela análise. Se existirem são inferiores a: Ti ... 0,05 V ... 0,1 S ... 0,05 Fe met ... 0,1 Na ... 0,1 Cu ... 0,05

Preparação do catalisador: Actualmente o catalisador é o mesmo para os convertidores Haber-Bosch e para os N. E. C. e foi em tempos fabricado na fábrica Victor anteriormente citada. O catalisador primitivo era fornecido pela N. E. C. que o fabricava a partir do ferro Armco, introduzindo 1 % OK_2 sob a forma de CO_3K_2 e 3 % Al_2O_3 sob a forma de Al metálico. Hoje em dia o catalisador é produzido na própria fábrica. Deve notar-se que o convertidor Haber-Bosch está metido num circuito N. E. C. de fabrico.

Preparação do metanador: Ensopa-se kieselguhr numa solução a 20 % (ou saturada) de nitrato de cobre e níquel, seca-se e aquece-se em corrente de gás de síntese para reduzir os sais ao estado metálico. A massa, depois de fria, é granulada a 10-15 m/m. Este processo é da Hydro-Nitro (Suissa) [48].

5 — *Fábrica:* Oestereische Stickstoffwerke, (antigamente Reichswerke Herman Göring, A. G., Linz).

Situada em; Linz, Austria (zona americana de ocupação).

Preparação do catalisador. Em Oppau (Ludwigshaffen), por mistura de óxido de ferro, nitrato de alumínio e carbonato de potássio, seguido de aquecimento a alta temperatura em corrente de oxigénio [50].

6 — *Fábrica:* Ruhrchemie, A. G.

Situada em: Oberhausen-Holten, Ruhr, Alemanha (zona britânica de ocupação).

Preparação do catalisador: Colocar num cadinho 4000 g de aparas de ferro, 250 g de argila, 150 g de carbonato de potássio; fundir em corrente de oxigénio. Vão-se juntando outras porções da mesma mistura até se obterem 80 kg (atendendo ao aumento de peso, cerca de 14 porções). A massa fundida vaza-se em lingoteiras tritura-se depois de fria e granula-se a 10-16 mm. Carrega-se o catalisador num convertidor Casale e reduz-se pela mistura $N_2 — H_2$ durante 24 h [48].

7 — *Fábrica:* Bergwerkgesellschaft Hibernia A. G., Herne Stickstoffwerke, Wanne-Eickel.

Situada em: Wanne-Eickel. Ruhr, Alemanha (zona britânica de ocupação).

Preparação do catalisador: a Hibernia afirmou que o catalisador continha vanádio; também recentemente uma revista dizia que o catalisador desta fábrica era magnetite norueguesa activada com vestígios de vanádio, com uma granulometria de 2-12 mm. A análise feita aos catalisadores não indicou venádio [48].

Metanador: era antigamente preparado por ignição e redução duma solução de nitrato de níquel absorvida em tijolo, e costumava ter uma vida de 6-7 meses. Durante a guerra, por falta de níquel passou a empregar-se o catalisador primário usado depois de o tratar por uma corrente de azoto com 1 % O_2. Este catalisador coloca-se no pre-convertidor e reduz-se normalmente; trabalha a 280° C e é tão satisfatório como o de níquel [48].

8 — *Fábrica:* Weland Chemical Works Ltd,

Situada em: Welland (Niagara Falls). Ontário, Canadá.

Preparação do catalisador: Não há informações precisas [51].

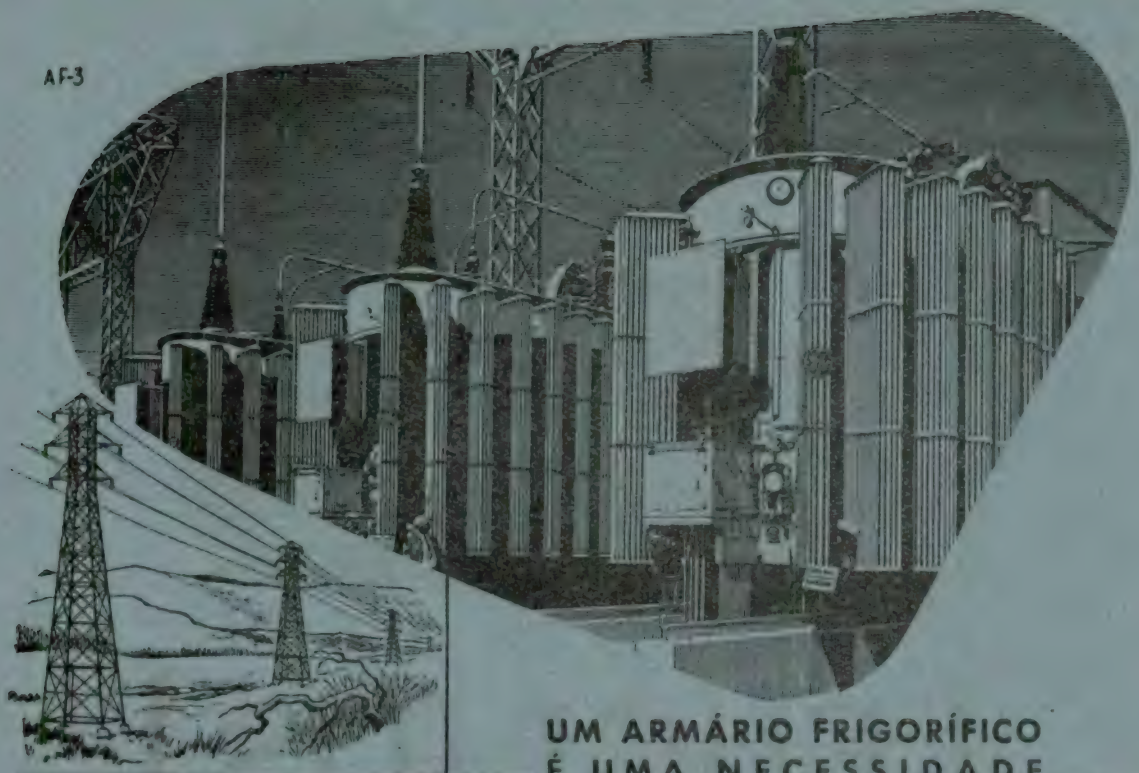
9 — *Fábrica:* Tennessey Valley Authority (T. V. A.).

Situada em: Muscle Schoals, Alabama, Estados Unidos.

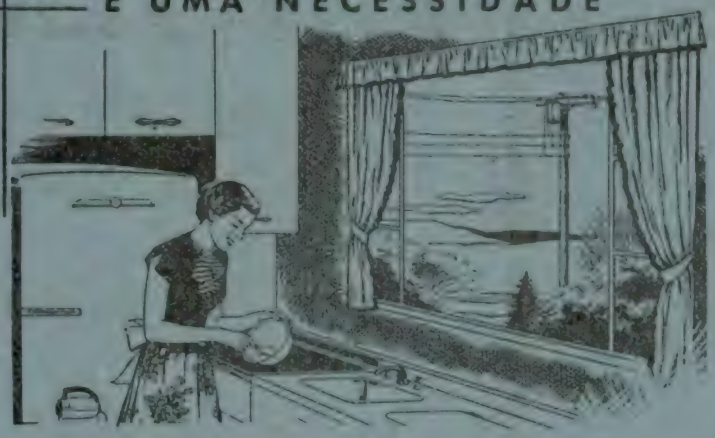
Preparação do catalisador

Como se disse atrás compreende purificação de magnetite natural, preparação de magnetite sintética, mistura das duas, fusão com os promotores, trituração e peneiração, de acordo com o esquema junto.

AF-3



UM ARMÁRIO FRIGORÍFICO É UMA NECESSIDADE



Ao seu Serviço...

Gigantescos transformadores elevam a tensão da energia produzida nas grandes centrais eléctricas, para que a electricidade seja transmitida a longas distâncias e chegue a sua casa. Perto da sua porta, no alto de um poste, outro transformador reduz a tensão, para que a energia eléctrica, útil e segura, acenda as lâmpadas, faça funcionar a rádio, o frigorífico, a enceradora e outros aparelhos domésticos modernos.

A General Electric constrói transformadores de todos os tipos e tamanhos, bem como centenas de outros aparelhos domésticos de reconhecida utilidade. A General Electric colabora, com o fabrico de centenas de milhares de produtos G. E., para que a electricidade esteja ao seu serviço. Em tudo o que for eléctrico confie na General Electric.

Símbolo de Excelência

EM TODO O MUNDO...
NA INDÚSTRIA E NO LAR

VENDAS EM 24 MESES
COM A GARANTIA DA

GENERAL ELECTRIC
PORTUGUESA

LISBOA: RUA DO NORTE, 5 E RUA DAS FLORES, 119 • PORTO: RUA SÁ DA BANDEIRA, 585

EUCLIDS

DISPONÍVEIS NA
ÁREA DO ESTERLINO

Entregas no princípio de 1951

Com um completo
serviço de após vendas
por

BLACKWOOD HODGE (PORTUGAL), L.DA

Praça da Alegria 58, 5.º A

LISBOA

Telefones 3 2064 — 3 2065

Inglaterra, E. U. A., Espanha, Bélgica, Africa do Sul, Africa Oriental, Africa Ocidental, Rodésia do Norte e do Sul, Congo Belga, Angola, Moçambique, Índia, Paquistão, Ceilão, Burma, Austrália

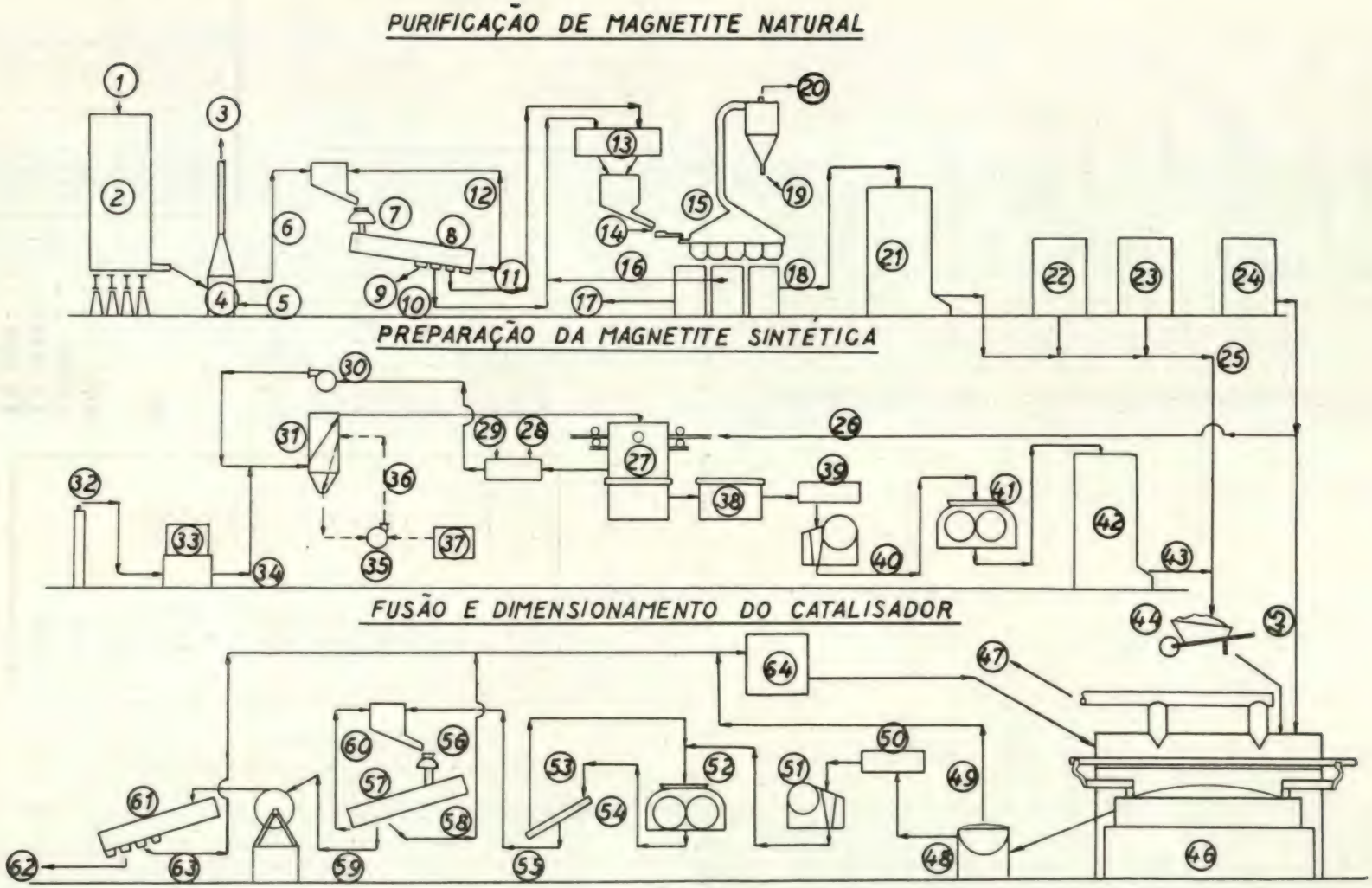

PURIFICAÇÃO DE MAGNETITE NATURAL
PREPARAÇÃO DA MAGNETITE SINTÉTICA
FUSÃO E DIMENSIONAMENTO DO CATALISADOR

Fig. 14

Legendas da figura 14

1 — Magnetite natural seca
2 — Silo
3 — Finos
4 — Secador
5 — Ar quente
6 — 228 Kg/h
7 — Moinho do cilindros
8 — Peneiro de bolas
9 — Finos
10 — Malha 35 a 60
11 — Malha 20 a 35
12 — Malha 20
13 — Silo
14 — 150 Kg/h
15 — Mesa separadora
16 — Fracção média
17 — Fracção pobre
18 — Concentrado 47,7 %
19 — Poeiras
20 — Ao ventilador
21 — Silo da magnetite purificada
22 — Silo de NO_3K
23 — Silo de Al_2O_3
24 — Silo de varão de ferro
25 — 1,31 T/dia
26 — Varões de ferro de 6m de comp. 44,6 Kg/h
27 — Forno de oxidação
28 — Refrigerante
29 — Água
30 — Ventilador
31 — Scruber
32 — Garrafas de oxigénio
33 — Gasómetros
34 — 308 L/min
35 — Bomba de soda cáustica a 10 %
36 — 45 L/min
37 — Tanque de alimentação
38 — Arrefecedor de magnetite sintética
39 — Quebra manual
40 — Triturador de maxilas
41 — Moinho de cilindros
42 — Silo de magnetite sintética
43 — 1,11 T/dia
44 — Mistura
45 — Varão de ferro de 8 cm de comp.
46 — Forno de fusão
47 — Ao ventilador
48 — Arrefecimento
49 — Parte inferior mal fundida
50 — Quebra manual
51 — Britador de maxilas
52 — Moinho de cilindros
53 — > 3/8"
54 — Peneiro a 3/8"
55 — < 3/8"
56 — Moinho de cilindros
57 — Peneiro de bolas
58 — Finos
59 — Malha 3 a 6
60 — > Malha 3
61 — Peneiro de bolas
62 — Produto final malha 3 a 6
63 — Finos
64 — Silos

matérias primas: 1) Varão de ferro Armco de 1/2"

2) magnetite natural da Republic Steel Corp. com as seguintes composições:

	magnetite natural, %	ferro Armco %
Fe total	69,7	99,1
OFe	28,7	–
O3Fe2	67,2	–
Si02	2,7	0,01 (Si)
A1203	0,8	–
OCa	0,24	–
OMg	0,26	–
OK2	0,20	–
P	0,34	0,007
S	0,005	0,034
C	–	0.05
Mn	0,01	0,02
Ti	0,42	0,07
Cu	–	0,09
> malha 20 de Tyler	23,2	
< malha 20 de Tyler / > malha 60 de Tyler	38,8	
< malha 60 de Tyler	38,0	

3) nitrato de potássio pro-análise

4) alumina Alcoa (malha 14)

produtos intermediários:

	magnetite natural purificada, %	magnetite sintética %
OFe		33,0
O3Fe2		64,0
Fe livre		2,3
Fe total		72,7
P		0,005
S	< 0,02	0,002
Si02	< 0,01	0,014
Fe++ : Fe+++	< 0,3	0,575

produtos acabados:

	Catalisador a partir de magnesite natural	Catalisador a partir de magnesite sintética	Mistura de magnesites
OFe	31,2	31,4	31,6
O3Fe2	61,1	62,1	63,0
Fe livre	0,9	1,1	0,4
Fe total	67,9	69,0	69,1
A1203	1,87	1,67	1,84
OK2	1,6	1,1	1,5

	Catalisador a partir de magnesite natural	Catalisador a partir de magnesite sintética	Mistura de magnesites
SiO_2	0,31	0,03	0,25
P	0,013	0,006	0,009
S	$<$0,01	0,00	0,005
OCa	–	–	–
OMg	–	–	–
Mn	–	–	–
Ti	$<$0,1	$<$0,1	0,20
Cu	$<$0,1	$<$0,1	0,029
Na	0,08	0,08	–
Ni + Co	$<$0,2	$<$0,2	0,07
Cr	0,01	0,01	0,07
V	–	–	–
Fe^{++} : Fe^{+++} .	0,57	0,56	0,56

Conclusões:

1.º) — *O catalisador dura tanto mais quanto mais purificado estiver o gás.* Assim, o catalisador em Victor trabalhando a 200-300 atm. dura 2 anos; e a 125 atm. aproximadamente dura 4, usando em qualquer dos casos um convertidor de protecção; em Ewald, também com convertidor de protecção, dura 2 anos trabalhando a 320 atm.; em T. V. A. sem pre-convertidor mas com elevada purificação dos gases [52] dura mais de 4 anos.

2.º) — *Quanto mais elevada a pressão menos dura o catalisador.* Em Victor o catalisador atrás citado dura 4 anos trabalhando a 125 atm. aprox, e só 2 anos a 320 atm. Em Ruhrchemie, a 850 atm. dura só 33 dias; e em Victor, o mesmo catalisador que dura 4 e 2 anos a 125 atm. e 320 atm. dura só 11 dias a 1000 atm. no processo de Claude.

Isto é, em geral, uma consequência dos processos a pressões elevadas trabalharem também a temperaturas mais elevadas pela dificuldade de retirar a grande quantidade de calor desenvolvida.

3.º) — *Actualmente quase todos os processos usam catalisadores com promotores duplos.* Do processo Fauser não há informações recentes e exactas; sabe-se que a Montecatini descobriu recentemente um catalisador mais activo que os que usava anteriormente.

4.º) — *O catalisador do processo Mont-Cenis depois de reduzido não difere essencialmente dos outros.*

* * *

Por algumas sugestões úteis na forma de apresentar este artigo ficamos gratos ao Eng.º L. Alves.

BIBLIOGRAFIA

(1) Haber e Van Oordt, Z. anorg. Chem. 44, 341 (1905)
(2) Haber e Le Rossignol, Ber. 40, 2144 (1907)
(3) Nernst, Z. Elekctrochem. 13, 521 (1907)
(4) Jost, Z. anorg. Chem. 57, 414 (1908)
(5) Haber e Le Rossignol, Z. Elektrochem. 14, 181 (1908)
(6) Haber, I. , Z. Elektrochem. 20, 507-604 (1914); II. (c/ Tamaru e Ponnaz) ibid. 21. 89-106 (1915); III ibid. 21, 128-30 (1915); IV (c/Tamaru) ibid. 21, 191-206 (1915); X (c/Tamaru e Geholm) ibid. 21, 206 (1915); VI (c/Tamaru) ibid. 21, 228 (1915); VII (c/Greenwood) ibid. 21, 241 (1915)
(7) Larson e Dodge, J. Amer. Chem. Soc. 45, 2918-30 (1923)
(8) Larson, J. Amer. Chem. Soc. 46, 367-72 (1924)
(9) Claude, Compt. Rend. 169, 1039-41 (1919)
(10) Maxted, I. J. Chem. Soc. 113, 168-72 (1918); II ibid 386-9
(11) Lewis e Randall «Thermodinamics and the free Energy of Chemical Substances» N.Y. 1923 p. 556
(12) Newton, Ind. Eng. Chem. 27, 302 (1935)
(13) Perry, Chemical Engineer's Handbook, p. 754
(14) Su, G. J. Ind. Eng. Chem. 38, 1803 (1946)
(15) Hougen, O. A. e Watson, K. M. «Chemical Process Principles» — Part II, p. 694-718
(16) Wenner, R. R. «Chem. Eng. Progress 43, 194-207 (1949)
(17) Temkin, M. I. e Pyzhev, V. Acta Physiochim (U. R. S. S.) 12, 327-56 (1940)
Temkim, M. I. e Kiperman, S., J. Phys. Chem. (U. R. S. S.) 21, 927-52 (1947)

Veja C. A. 42, 2501 g (20-4-948)
Emmett, P. H. e Kummer, J. T., Ind. Eng. Chem. 35, 677-683 (1943)
Sidorov, I. P. e Livshits, V. D.J. Phys. Chem. (U. R. S. S.) 21, 1177-81 (1947)
Veja C. A. 42, 2945 (20-4-1948)

(18) Waeser, B. «Die Lultstikstoffindustrie», 1.ª edição, Leipzig 1922, p. 345 et seg.

(19) Ósmio, Pat. Alem. 223408 (Haber), 272637, 292242
Uranio, Pat. Alem. 229126 (Haber)
Molibdénio, Pat. Alem. 246377
Wolframio, Pat. Alem. 259996 (Haber), 260756 (Haber)
Manganés, Pat. Alem. 254006
Substancias activas não ferrosas, Pat. Alem. 262823
Metais imperfeitos sem venenos, Pat. Alem. 263612
Carburetos de terras raras, Pat. Alem. 259872
Ferro, Pat. Alem. 247852, 249447, 254437, 256857, 258196, 259702, 259871, 422269 (Pat. Ingl. 258313; Pat. Franc. 597727); Pat. Russa 7789; Pat. Norueg. 45943
Catalizadores diversos, Pat. Alem. 261507, 276133, 286430
Produtos de decomposição de ferro cianetos alcalinos ou alcalino terrosos: Pat. Alem. 285698
Redes catalíticas, Pat. Franc. 694076
Vapores alcalinos, Pat. Franc. 707577; Pat. Ingl. 353622

(20) Pat. Franc. 503281, 514046, 522430 e adicional 29659
Pat. Ingl. 153254
Pat. Amer. 1671345
Pat. Hol. 8341
Pat. Alem. 476380
Pat. Norueg. 36767

(21) Pat. Alem. 487306
Pat. France 553934, 570967 e adicional 28289
Pat. Suis. 99325
Pat. Ingl. 197199, 218237
Pat. Ame. 1408987, 1502336
Pat. Austr. 97665, 99920, 105035 (121245)
Pat. Norueg. 39516
Pat. Sueca 57337
Pat. Canadiana 265074

(22) Bulletin de la Société d'Encouragement à l'Industrie Nationale T 132, N.º 1 p. 71, transcrito em: Maugé, L. «Les Industries de l'Azote» p. 111 et seq. (Béranger, Paris, 1929)

(23) Encontra-se em Curtis, H. «Fixed Nitrogen» p. 155 et seq. (The Chemical Catalog Co. Inc. New York, 1932) um excelente resumo destes trabalhos

(24) Larson e Brooks, Ind. Eng. Chem. *18,* 1305-7 (1926)

(25) Pat. Amer 1489497
Larson, Ind. Eng. Chem. *16,* 1002 (1924)

(26) Almquist e Crittenden, Ind. Eng. Chem. *18,* 1307-9 (1926)

(27) Larson e Richardson, Ind. Eng. Chem. *17,* 971-2 (1925)

(28) Wickoff e Crittenden, J. Amer. Chem. Soc. *47,* 2866 (1925)

(29) Larson, Chem. Met. Eng. *26,* 683-5 (1922)

(30) Almquist e Black, J. Amer. Chem, Soc. *48,* 2814-20 (1926)
Eastmant e Evans, J. Am. Chem. Soc. *26,* 888-903 (1924)

(31) Lazote, Inc. (Larson) Pat. Amer. 1667322 de 24-4-1928

(32) Latchinow Pat. Rus. 38135 de 31-8-1934

(33) Kamsolkim, Koshesova, Liwochitz e Schechin, Pat. Russ. 42900 de 31-5-1935

(34) Pat. Ingl. 218992; 247225; 253122
Pat. Amer. 1352174; 1352177/82; 1363292/93
Z. anorg. Allg. Chem. *170,* 193
Z. Elektrochem, *34,* 159, 829
Chem. Fabrik 1930, pag. 341 (356)
Koltheff e Pearson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 1931, p. 381

(35) Pat. Alem. 285698 de 3-1-914

(36) Norsk Hydro, Pat. Ingl. 168902 de 5-9-1921

(37) Uhde, Pat. Ingl. 273935 de 31-8-927

(38) Hurter, Pat. Ingl. 305753 de 7-3-1929

(39) Société Anonyme pour l'Exploitation de Brevets «Alpina»
Pat. Hol. 28442 de 15-12-1932

(40) Idem, Pat. Sueca 72689 de 22-9-1937

(41) Chem Met. Eng. *26,* 245, 307, 493, 555, 588, 647; *33,* 89.
Ind. Eng. Chem. *12,* 844; *13,* 298; *14,* 1012; *17,* 715
J. Amer. Chem. Soc. *45,* 2918, *46,* 367; *48,* 2820

(42) Z. Elektrochem. *32,* 481; *34,* 632, 829; *35,* 96, 366, 590, 920; *36,* 383, 392; 569, 690
Naturwise. Mh. *5,* 205

Ber. dtsch. chem. Ges. *59*, 13
Z. anorg. allg. Chem. *170*, 193
J. Chem Educ., *6*, 2097
Z. angew. Chem, *41*, 523 et seq.
Chem. Fabrik, 1930, p. 341
Z. physik. Chem. Abt. A — *130*, 385
Frankenburger u. Dürr «Katalyse» Berlin — Wien 1930
Ullmans Encyclopädie, 2.ª ed. Tomo VI (1930) p. 436-491

(43) Z. Elektrochem. 1930 p. 383-392
Hägg, «Nature», London 1928 p. 826
Emmett, et al. J. Am. Chem. Soc. 1930 p. 1456, 1931, p. 1778

(44) Z. physik. Chem. 1931, p. 574

(45) Z. physik Chem. 1931, p. 593

(46) Z. Elektroche. *37*, 473

(47) Ammonia Casale S. A. (Suissa) Pat. Alem. 580123 de 23-10-923

(48) «The German Synthetic Ammonia Industry in the Western Zones»
British Intelligence Objectives Sub-Comittee Final Report
N.° 1441, item 22. London. H. M. S. O.

(49) «I. G. Farbenindustrie A. G. Works, Leuna» (1945)
Combined Intelligence Objectives-Sub-Committe, Item 30, File N.° XXXII — 107, pag. 14, 15, 123. London H. M. S. O.
«I. G. Farbenindustrie A. G., Leuna, Nitrogen Fixation Plant» (1945) Combined Intelligence Objectives Sub-Commitee, Item 22, File N.° XXIII — 21 p. 4-5. London H. M. S. O.

(50) «Coke and Nitrogen Fertilizer Plant Reichswerk Hermann Göring A. G. Linz, Austria» (1945) London H. M. S. O.
Field Information Agency, Technical United States Group Control Council for Germany, Final Report 481. London H. M. S. O.

(51) «L'Industrie de l'Azote aux Etats-Unis et au Canada»
L'Industrie Chimique et le Phosphate Réunis, 1946, Junho, p. 95

(52) «Nitrogen Fixation at the T V A Amonia Flant»
Miller, A. M. e Junkins, J. N. Chem. Met. Eng. 1943, Nov. p. 119

(53) «Catalysis Inorganic and Organic» Berkman, S.; Morrell, J. C. Egloff, G. Reinhold Publishing Corp. New-York 1940, p. 265--272 ; 676-682

(54) «Prodution and Performance of Ammonia Synthesis Catalyst» Bridger, C. L., Pole, G. R., Beinlich, A. W., Thompoon, H. L. Chem. Eng. Progress *43*, 291 (1947)

(55) J. Am. Chem. Soc. *49*, 1665 (1927)

(56) J. Am. Chem Soc. *50*, 3133 (1928)

(57) «The Thermodinamic Treatment of Chemical Equilibria in Systems Composed of Real Gases» Gillespie, J. e Beattie, J. Phys. Rev. *31*, 743 (1930)

(58) J. Am. Chem. Soc. *52*, 1382 (1930); *53*, 843, 860, (1931)

(59) Beattie, J. Phys. Rev. *34*, 1615 (1929)

CURSO SOBRE O EMPREGO DA CORTIÇA NOS ISOLAMENTOS TÉRMICOS E FÓNICOS

B — FLUXO DE CALOR A MAIS DE UMA DIMENSÃO

PELO ENG.º ALFREDO B. DE ANDRADE

(Continuação)

C. D. 662.998:674.83

B_1) — *Fluxo radial esférico:*

A fim de se estudar o fluxo radial esférico é conveniente exprimir a equação de Fourier apenas em função do raio. Como a equação de uma esfera, de raio r e com o centro na origem O de um sistema de eixos ortogonais $OXYZ$, é

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2 \quad \text{.....} \quad (35)$$

tem-se:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \theta}{\partial x} = \dfrac{d\theta}{dr}\dfrac{\partial r}{\partial x} = \dfrac{d\theta}{dr}\dfrac{x}{r} \\[2ex] \dfrac{\partial \theta}{\partial y} = \dfrac{d\theta}{dr}\dfrac{y}{r} \\[2ex] \dfrac{\partial \theta}{\partial z} = \dfrac{d\theta}{dr}\dfrac{z}{r} \end{cases}$$

Assim:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \dfrac{d^2\theta}{dr^2}\dfrac{x^2}{r^2} + \dfrac{d\theta}{dr}\dfrac{r - \dfrac{x^2}{r}}{r^2} = \\[2ex] \quad = \dfrac{d^2\theta}{dr^2}\dfrac{x^2}{r^2} + \dfrac{d\theta}{dr}\left(\dfrac{1}{r} - \dfrac{x^2}{r^3}\right) \\[2ex] \dfrac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \dfrac{d^2\theta}{dr^2}\dfrac{y^2}{r^2} + \dfrac{d\theta}{dr}\left(\dfrac{1}{r} - \dfrac{y^2}{r^3}\right) \\[2ex] \dfrac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \dfrac{d^2\theta}{dr^2}\dfrac{z^2}{r^2} + \dfrac{d\theta}{dr}\left(\dfrac{1}{r} - \dfrac{z^2}{r^3}\right) \end{cases} \quad \text{.....} \quad (36)$$

Logo:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \frac{d^2\theta}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\theta}{dr} \quad \text{.....} \quad (37)$$

A fim de se dar uma forma mais conveniente a esta expressão determina-se a segunda derivada em ordem a r, do produto $r\,\theta$:

$$\frac{d}{dr}(r\theta) = \theta + r\frac{d\theta}{dr}$$

$$\frac{d^2}{dr^2}(r\theta) = 2\frac{d\theta}{dr} + r\frac{d^2\theta}{dr^2}$$

Assim:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{dy^2} + \frac{\partial^2 \theta}{dz^2} = \frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\theta) \quad \text{.....} \quad (38)$$

Como se está a considerar o regime estável, a equação de Fourier toma a forma:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\,\theta) = 0 \quad \text{.....} \quad (39)$$

Integrando, vem:

$$\frac{d}{dr}(r\theta) = C_1$$

$$r\theta = C_1\,r + C_2$$

Logo:

$$\theta = C_1 + \frac{C_2}{r} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (40)$$

em que as duas constantes C_1 e C_2 podem ser determinadas a partir das condições limites:

$$\theta = \theta_1 \quad \text{para } r = r_1$$

$$\theta = \theta_2 \quad \text{para } r = r_2$$

em que r_1 e r_2 são os raios interno e externo, respectivamente, de uma camada esférica (fig. 9). As constantes obtêm-se a partir das duas equações:

$$\theta_1 = C_1 + \frac{C_2}{r_1}$$

$$\theta_2 = C_1 + \frac{C_2}{r_2}$$

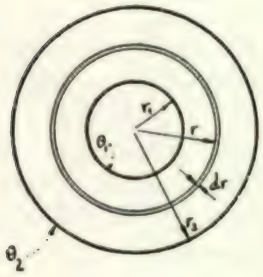


Fig. 9

Tem-se:

$$C_1 = \frac{\theta_1 r_1 - \theta_2 r_2}{r_1 - r_2}$$

$$C_2 = \frac{\theta_2 - \theta_1}{r_2 - r_1} r_1 r_2$$

Substituindo estes valores em (40), tem-se

$$\theta = \frac{\theta_1 r_1 - \theta_2 r_2}{r_1 - r_2} + \frac{1}{r} \frac{\theta_1 - \theta_2}{r_2 - r_1} r_1 r_2 \ldots (r_1 \leqq r \leqq r_2) \quad (41)$$

A expressão (41) dá a temperatura em qualquer ponto da camada esférica que dista r do centro e mostra que as superfícies isotérmicas são superfícies esféricas concêntricas.

Densidade de fluxo de calor

Pela hipótese fundamental da condução do calor, a densidade de fluxo de calor num ponto de uma superfície isotérmica de raio r é:

$$f = -K \frac{d\theta}{dr}$$

ou atendendo a (41)

$$f = K \frac{1}{r^2} \frac{\theta_1 - \theta_2}{r_2 - r_1} r_1 r_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (42)$$

Fluxo de calor

O fluxo de calor que atravessa cada superfície isotérmica de área $A = 4 \pi r^2$ é:

$$q = f A = f 4 \pi r^2$$

ou

$$q = 4 \pi k \frac{\theta_1 - \theta_2}{r_2 - r_1} r_1 r_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (43)$$

Resistência térmica de uma camada esférica

Já se deu a noção de resistência térmica. Na realidade ela é muito mais geral e de forma alguma se reduz ao caso de um sólido limitado por duas superfícies planas, paralelas e isotérmicas. Assim, se num dado meio, homogéneo ou não, duas superfícies são mantidas às temperaturas constantes θ_1 e θ_2 respectivamente, estabelece-se um fluxo térmico q que, passado certo tempo, entra em regime permanente. Então define-se como resistência térmica entre as duas superfícies a relação:

$$R = \frac{\Delta \theta}{q} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (44)$$

em $\Delta \theta$ é a diferença de temperatura $\theta_1 - \theta_2$.

Semelhantemente a conductância térmica é dada por:

$$C = \frac{1}{R} = \frac{q}{\Delta \theta} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (45)$$

Portanto, a resistência térmica de uma camada esférica, de raio interior r_1 e raio exterior r_2, composta por um material de condutibilidade térmica K, é:

$$R = \frac{1}{4 \pi k} \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (46)$$

Comparem-se as expressões (27)(*) e (43). Devido à sua forma simples, a expressão (27) aplica-se, por vezes, mesmo quando a secção normal ao fluxo de calor é variável desde que se dê à área um valor médio A_m adequado.

(*) $R = \frac{e}{k \cdot A}$ (27)

Vê-se que no caso do fluxo radial esférico o valor de A_m é:

$$A_m = 4\pi r_1 r_2 = \sqrt{A_1 A_2}$$

isto é, a área média que se deve empregar quando se deseja utilizar a equação simples do fluxo linear é igual à média geométrica das áreas das superfícies limites, interior e exterior.

Resistências térmicas em série

Considere-se uma camada esférica composta por n camadas de diferentes materiais (fig. 10).

Seja R_i a resistência térmica da camada i, limitada pelas superfícies esféricas de raios r_i e r_{i+1}.

Seja K_i o coeficiente de condutibilidade térmica do material que compõe a referida camada, e $\Delta\theta_i = \theta_i - \theta_{i+1}$ a diferença de temperatura a que está submetida.

A fim de fixar um sentido para o fluxo de calor, admite-se que

$$\theta_1 > \theta_2 > \ldots > \theta_i > \theta_{i+1} > \ldots > \theta_{n+1}$$

Tem-se para a camada i

$$q = \frac{\Delta\theta_i}{R_i} = \frac{\theta_i - \theta_{i+1}}{\dfrac{1}{4\pi k_i}\,\dfrac{r_{i+1} - r_i}{r_i\, r_{i+1}}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (47)$$

e como se está em regime permanente, regime em que o fluxo é constante, vem:

$$q = \frac{\Sigma\,\Delta\theta_i}{\Sigma\, R_i} = \frac{\theta_1 - \theta_{n+1}}{\Sigma\,\dfrac{1}{4\pi k_i}\,\dfrac{r_{i+1} - r_i}{r_i\, r_{i+1}}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (48)$$

em que θ_1 é a temperatura da superfície interior da primeira camada e θ_{n+1} a temperatura da superfície exterior da última camada.

B_2) — *Fluxo radial cilíndrico*

Tomando o eixo do cilindro para eixo dos ZZ, tem-se:

$$x^2 + y^2 = r^2$$

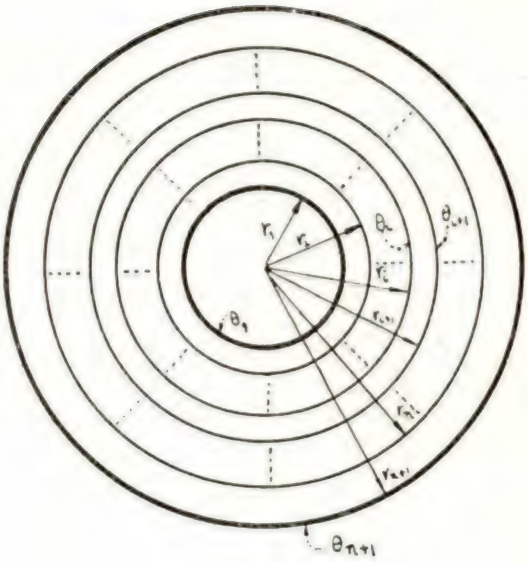


Fig. 10

em que x e y são as coordenadas de um dado ponto do cilindro, e r o raio do cilindro.

Tal como se fez para o fluxo radial esférico, vai-se dar à equação de Fourier a fórma mais conveniente para tratar dos problemas do fluxo radial cilindrico em regime permanente.

Agora só interessam duas dimensões e como:

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} = \frac{d^2\theta}{dr^2}\,\frac{x^2}{r^2} + \frac{d\theta}{dr}\left(\frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3}\right)$$

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} = \frac{d^2\theta}{dr^2}\,\frac{y^2}{r^2} + \frac{d\theta}{dr}\left(\frac{1}{r} - \frac{y^2}{r^3}\right)$$

Vem

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} = \frac{d^2\theta}{dr^2} + \frac{1}{r}\,\frac{d\theta}{dr}$$

Mas

$$\frac{d}{dr}(r\theta) = \theta + r\,\frac{d\theta}{dr}$$

$$\frac{d}{dr}\left(r\,\frac{d\theta}{dr}\right) = \frac{d\theta}{dr} + r\,\frac{d^2\theta}{dr^2}$$

Logo

$$\frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\theta}{\partial y^2} = \frac{1}{r}\left[\frac{d}{dr}\left(r\,\frac{d\theta}{dr}\right)\right] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (49)$$

Assim, a equação de Fourier, em regime permanente, toma a forma:

$$\frac{1}{r}\left[\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\theta}{dr}\right)\right] = o \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (50)$$

Integrando:

$$r\frac{d\theta}{dr} = C_1$$

$$d\theta = C_1\frac{dr}{r}$$

$$\theta = C_1 \operatorname{Log} r + C_2 \ (*) \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (51)$$

em que as constantes C_1 e C_2 se determinam a partir das condições limites. (Fig. 11).

Assim se

$$\theta = \theta_1 \text{ para } r = r_1$$

$$\theta = \theta_2 \text{ para } r = r_2$$

as duas equações

$$\theta_1 = C_1 \operatorname{Log} r_1 + C_2$$

$$\theta_2 = C_1 \operatorname{Log} r_2 + C_2$$

dão os valores de C_1 e de C_2, que são:

$$C_1 = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\operatorname{Log}\frac{r_1}{r_2}}$$

$$C_2 = \frac{\theta_1 \operatorname{Log} r_2 - \theta_2 \operatorname{Log} r_1}{\operatorname{Log}\frac{r_2}{r_1}}$$

(*) Utilizar-se-á a abreviatura *Log* para os logarítmos neperianos e a abreviatura *log* para os logarítmos decimais.

Logo, por substituição destes valores de C_1 e de C_2 em (51), tem-se

$$\theta = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\operatorname{Log}\frac{r_1}{r_2}} \operatorname{Log} r + \frac{\theta_1 \operatorname{Log} r_2 - \theta_2 \operatorname{Log} r_1}{\operatorname{Log}\frac{r_2}{r_1}} \ldots (r_1 \lesseqgtr r \lesseqgtr r_2) \quad (52)$$

valor da temperatura em qualquer ponto da camada cilíndrica distante *r* do eixo. Ela indica que as superfícies isotérmicas são superfícies cilíndricas com o mesmo eixo.

Densidade de fluxo de calor

Segundo a hipótese fundamental da condução do calor, tem-se:

$$f = -K\frac{d\theta}{dr}$$

ou

$$f = K\frac{\theta_1 - \theta_2}{r \operatorname{Log}\frac{r_2}{r_1}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (53)$$

Fluxo de calor

A área, para um comprimento *l*, de uma dada superfície isotérmica de raio *r*, é $A = 2\pi r l$. Assim,

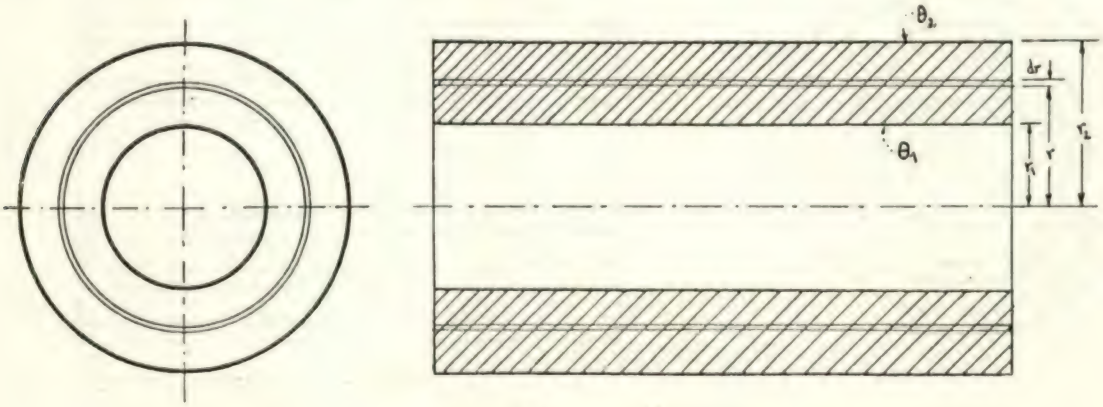


Fig. 11

o fluxo que atravessa a área A dessa superfície isotérmica é:

$$q = f.\ A = f.\ 2\ \pi\ r\ l$$

ou

$$q = \frac{2\pi K\ (\theta_1 - \theta_2)\ l}{\text{Log}\ \frac{r_2}{r_1}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (54)$$

Resistência térmica

Pela expressão (54), vê-se que a resistência térmica de uma camada cilíndrica de raios r_1 e r_2 (fig. 11), interior e exterior respectivamente, comprimento l, constituída por um material de condutibilidade térmica K, é:

$$R = \frac{1}{2\ \pi\ K\ l}\ \text{Log}\ \frac{r_2}{r_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad (55)$$

Querendo dar à expressão (54) a forma simples do fluxo linear, (27), vê-se que se deve atribuir à área um valor médio A_m, tal que:

$$A_m = \frac{2\ \pi\ e\ l}{\text{Log}\ \frac{r_2}{r_1}}$$

Como $e = r_2 - r_1$

$$A_m = \frac{2\pi r_2 l - 2\pi r_1 l}{\text{Log}\ \frac{2\pi r_2 l}{2\pi r_1 l}} = \frac{A_2 - A_1}{\text{Log}\ \frac{A_2}{A_1}} \quad \ldots\ldots \quad (56)$$

em que A_1 e A_2 são as áreas, interior e exterior respectivamente, da camada cilíndrica. Logo o valor A_m tomado é o da «média logarítmica» entre A_1 e A_2.

Resistências térmicas em série

Considerem-se n camadas cilíndricas justapostas, constituídas por diferentes materiais. Seja R_i a resistência térmica da camada i, de comprimento l, compreendida entre as duas superfícies isotérmicas de raios r_i e r_{i+1}, respectivamente. Seja K_i o coeficiente de condutibilidade térmica do material constituinte da camada i e $\Delta\theta_i = \theta_i - \theta_{i+1}$ a diferença de temperatura a que ela está submetida. Admite-se que $\theta_i > \theta_{i+1}$ (fig. 12).

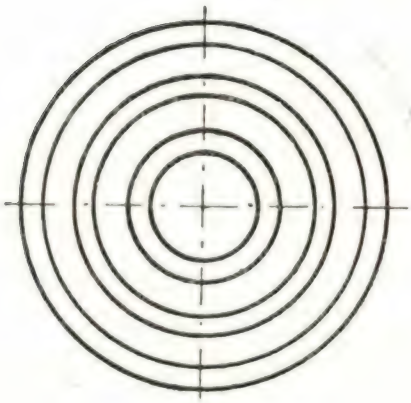
O fluxo de energia calorífica que atravessa a camada i é

$$q = \frac{\Delta\theta_i}{R_i} = \frac{\theta_i - \theta_{i+1}}{\frac{1}{2\pi K_i l}\ \text{Log}\ \frac{r_{i+1}}{r_i}}$$

Como se está em regime permanente, tem-se

$$q = \frac{\Sigma\ \Delta\theta_i}{\Sigma\ R_i} = \frac{\Delta\theta}{R}$$

$\Delta\theta = \theta_1 - \theta_{n+1}$, sendo θ_1 a temperatura superficial da camada cilíndrica interior e θ_{n+1} a temperatura superficial da camada cilíndrica exterior. $R = \Sigma\ R_i$ é a resistência térmica total, para o comprimento l.



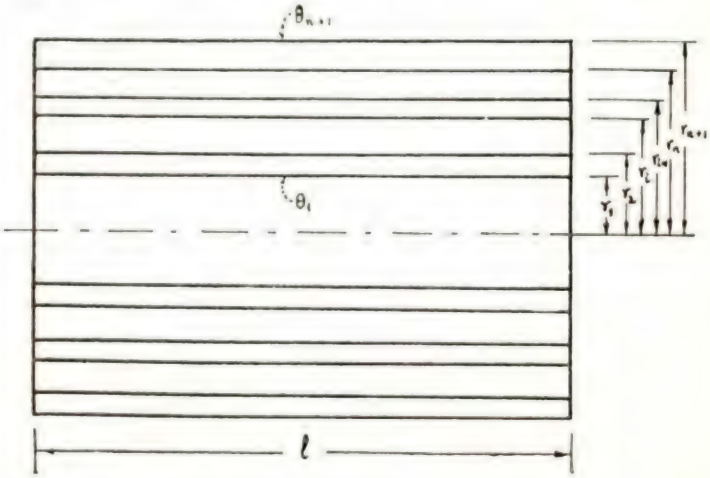


Fig. 12

Pode fazer-se

$$q = \frac{\theta_1 - \theta_{n+1}}{\Sigma \frac{1}{2 \pi K_i l} \operatorname{Log} \frac{r_{i+1}}{r_i}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (57)$$

Condutibilidade térmica

Os factores principais, que afectam a condutibilidade térmica de um material homogéneo são a estrutura, a densidade, a temperatura e a humidade.

Há materiais utilizados nas construções dos edifícios que são considerados homogéneos por conveniência para a realização dos cálculos embora o não sejam.

De uma forma geral a condutibilidade térmica de um material isolante aumenta com a densidade do material, com a quantidade de humidade nele contida e com a temperatura média a que está submetido.

Sempre que se realize um cálculo, deve ter-se em consideração, quando possível, a variação de K com a temperatura. Se esta variação é linear, o que é o caso geral, pode tomar-se o valor médio aritmético para as duas temperaturas extremas a que o material fica submetido.

Se *K* não varia linearmente com a temperatura, deve-se utilizar o valor médio K_m definido por

$$K_m (\theta_2 - \theta_1) = \int_{\theta_1}^{\theta_2} K \, d\theta \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (58)$$

para $\theta_1 > \theta_2$, em que θ_1 e θ_2 são as temperaturas extremas.

C) — *Um método de determinação do coeficiente de condutibilidade térmica*

No Laboratório da J. N. C. faz-se uso do aparelho conhecido pela designação de «prato quente e anel» (fig. 13 e fig. 13-A).

Compõe-se, essencialmente, de um prato aquecido por intermédio de uma corrente eléctrica que atravessa uma resistência situada no seu interior — prato quente — e por dois pratos onde circula uma salmoura, levada à temperatura conveniente por intermédio de uma instalação frigorífica termostàticamente regulada — pratos frios.

O caudal da salmoura, em circulação nos pratos frios, é alimentado por meio de uma bomba eléctrica.

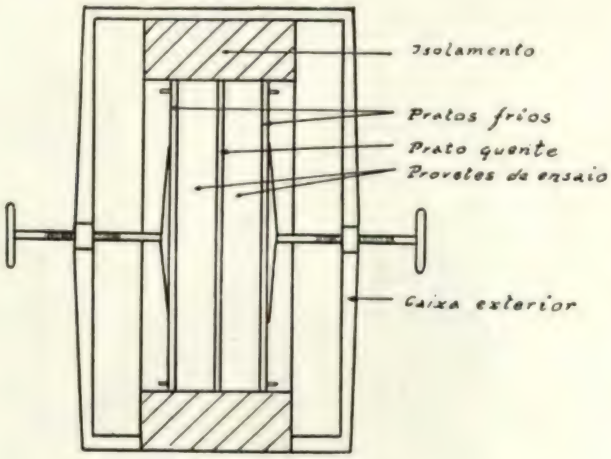


Fig. 13

O prato quente — de forma quadrada, com 30 cm. de lado — compõe-se de duas partes: a placa, ocupando a parte central, 18×18 cm., e o anel localizado nas bordas e que tem por fim compensar as perdas de calor nos extremos do prato. Estas duas resistências são alimentadas independentemente.

O conjunto — pratos e amostras de ensaio — é cuidadosamente resguardado dentro de uma caixa isolada de forma a evitar condensações de humidade nos provetes de ensaio.

As temperaturas das superfícies dos pratos, supostas iguais às das faces das amostras, são lidas por meio de binários termoeléctricos.

O fluxo de energia calorífica que atravessa os dois provetes de ensaio determina-se pela medida da potência eléctrica dispendida na resistência da placa.

A área A a considerar é igual a $2\left(l' + \frac{l''}{2}\right)^2$ em que l' é o lado da placa e l'' é a distância compreendida entre a placa e o anel (fig. 14). Assim, admite-se que a potência dispendida na resistência da placa sob a forma de efeito Joule se divide igualmente para cada um dos provetes.

Uma vez atingido o regime permanente a expressão (27) dá:

$$K = \frac{q \cdot e}{A \cdot \Delta\theta}$$

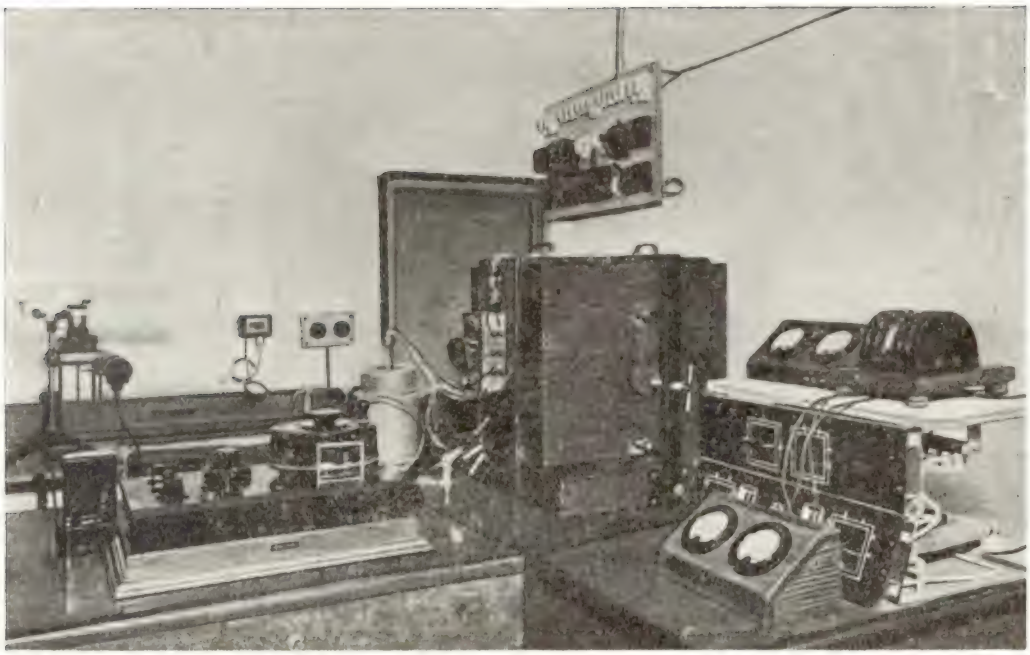


Fig. 13-A — Prato quente e anel (Guarded Hot Plat)

em que

q = fluxo de energia calorífica
e = espessura dos provetes
A = área a considerar dos provetes
$\Delta\theta$ = diferença de temperatura entre os pratos, quentes e frios.

Evidentemente $q = RI^2$, em que R é valor da resistência da placa e I a corrente que a atravessa.

A placa tem de cada lado dois binários termo-eléctricos.

Os pratos frios têm também, cada um dois pares termo-eléctricos.

Binários em oposição são colocados entre a placa e o anel para indicarem a forma de se regular a tensão nos terminais da resistência do anel e portanto a corrente que nela circula, a fim de se conseguir a mesma temperatura em toda a superfície do prato.

Após ter-se atingido o regime permanente, o que se constata pela constância das temperaturas superficiais dos pratos, fazem-se leituras de meia em meia hora, durante cinco horas, dessas temperaturas. Determinam-se então cinco valores para K, os quais não podem apresentar variações superiores a 1 %, e toma-se a sua média.

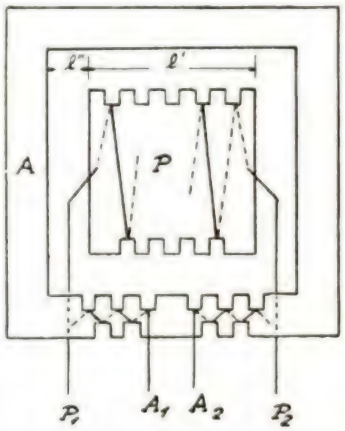


Fig. 14 — A - Anel P - Placa
A_1, A_2 — Terminais da resistência do anel
P_1, P_2 — Terminais da resistência da placa

As tensões nos terminais das resistências — da placa e do anel — devem ser constantes pois caso contrário difìcilmente se poderia atingir o regime permanente. Por tal, utiliza-se a energia eléctrica fornecida por baterias.

(Continua)

DO MUNDO TÉCNICO

Tabelas para o cálculo do arco circular articulado nos apoios e de secção constante

Por I. IOTH

C. D. 624.072.328

Um arco articulado nos apoios é uma estrutura hiperstática exterior com um grau de hipersticidade. O conhecimento da impulsão X, e a aplicação das equações da estática resolvem o problema.

O autor apresenta tabelas para o cálculo das seguintes hipóteses de carga do arco circular de secção constante.

No caso de, sobre o arco, só actuarem cargas verticais, p, q e P, vem

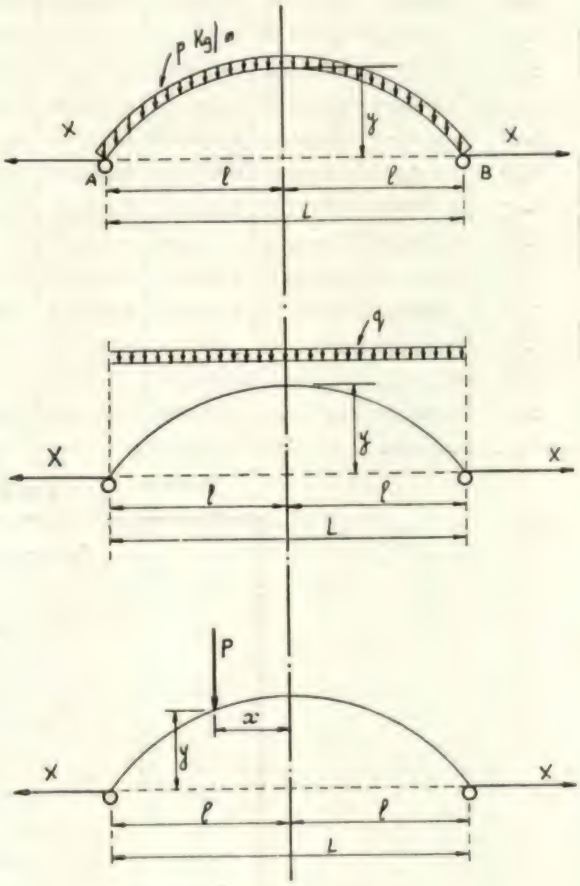
$$X = \frac{(B\,p + C\,q)\,l^2 + \Sigma\,P\,D\,l^2}{A\,l^2 + \frac{e^2}{6}\,G}$$

em que os valores de A, B, C e G são dados pela seguinte tabela:

TABELA I

$\frac{f}{l}$	Coeficientes do denominador		Coeficiente do numerador	
	A	G	B	C
0,1	0,010725	1,006652	0,053988	0,053534
0,15	0,024305	1,021633	0,081508	0,080762
0,2	0,043625	1,026457	0,110052	0,108456
0,25	0,069009	1,041159	0,139900	0,136784
0,3	0,100832	1,058961	0,171226	0,165762
1/3	0,125844	1,051051	0,193030	0,185742
0,35	0,139346	1,079765	0,204230	0,195830
0,4	0,185690	1,103469	0,239132	0,226734
0,45	0,239840	1,129960	0,276036	0,258648
0,5	0,302632	1,159119	0,315028	0,291602
0,6	0,456909	1,224951	0,399272	0,360816
0,7	0,654397	1,299974	0,491154	0,433548
0,8	0,901420	1,383219	0,588682	0,509654
0,9	1,204609	1,473773	0,688432	0,587852
1,0	1,570796	1,570796	0,785398	0,666667

Os valores de D dependem de x, sendo dados pela tabela II, para valores de x que dividem o meio vão em 10 partes iguais.



1 — Carga p *uniformemente distribuida segundo a linha média do arco.*

2 — Carga q *uniformemente distribuida segundo a corda do arco.*

3 — Cargas concentradas P *em secções de ordenadas (x, y).*

No caso de actuar só p ou q, sendo $L = 2$ $\gamma = \frac{f}{2\,l}$ a expressão de X simplifica-se, e vem

$$X = K_1 \frac{p\,L^2}{f} \qquad \text{ou} \qquad X = K_2 \frac{q\,L^2}{f}$$

sendo os valores de K_1 e K_2 dados pela tabela III.

TABELA II

Coeficientes do numerador — Valores de D

Relações $\frac{f}{l}$	Valores de x / l									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0.10	0,041816	0,041303	0,039884	0,037376	0,034024	0,029816	0,024869	0,019134	0,013164	0,006675
0.15	0,062993	0,062248	0,060020	0,056315	0,051299	0,044983	0,037534	0,029084	0,019857	0,010084
0.20	0,084503	0,083528	0,080552	0,075599	0,068908	0,060441	0,050440	0,037908	0,026719	0,013561
0.25	0,106420	0,105176	0,101447	0,095313	0,086872	0,076273	0,063721	0,049466	0,033828	0,017188
0.30	0,128828	0,127328	0,122857	0,115481	0,105523	0,092552	0,077394	0,060142	0,041170	0,020932
0.33 (1/3)	0,144070	0,142409	0,137438	0,129236	0,117925	0,103692	0,086771	0,067485	0,046231	0,023520
0.35	0,151791	0,150051	0,144818	0,136206	0,124330	0,109350	0,091542	0,071243	0,048810	0,024840
0.40	0,175358	0,173360	0,167391	0,157467	0,144196	0,126708	0,106205	0,082744	0,056786	0,028935
0.45	0,199560	0,197312	0,190594	0,179480	0,164116	0,144489	0,121618	0,095927	0,065125	0,033231
0.50	0,224411	0,222113	0,214445	0,202567	0,184940	0,163225	0,137203	0,107242	0,073848	0,037745
0.60	0,276026	0,272909	0,263934	0,249047	0,228360	0,202045	0,170344	0,133608	0,092334	0,047285
0.70	0,329974	0,326474	0,315996	0,298590	0,274333	0,243372	0,205903	0,162215	0,112740	0,058193
0.80	0,385776	0,381776	0,369790	0,349849	0,322019	0,286378	0,243074	0,192303	0,134380	0,069849
0.90	0,442741	0,438241	0,424748	0,402277	0,370857	0,330535	0,281377	0,223482	0,157013	0,082250
1.00	0,500000	0,495000	0,480000	0,455000	0,420000	0,375000	0,320000	0,255000	0,180000	0,095000

TABELA III

γ	Valor de K_1	Valor de K_2
	Sobre a linha média do arco	Sobre a corda do arco
0.1	0.126	0.125
0.15	0.126	0.125
0.2	0.126	0.124
0.25	0.127	0.124
0.3	0.127	0.124
1/3	0.128	0.123
0.35	0.128	0.123
0.4	0.129	0.122
0.45	0.130	0.121
0.5	0.130	0.120
0.6	0.131	0.118
0.7	0.132	0.116
0.8	0.131	0.113
0.9	0.129	0.110
1.0	0.125	0.106

É interessante comparar estes valores com o do arco parabólico em que o coeficiente K é uma constante, igual a 0,125

$$X = \frac{P\,L^2}{8\,f}$$

(De *Ossature Metallique*, n.º 4, Abril 1949)

BIBLIOTECA

PUBLICAÇÕES

Todas as publicações aqui indicadas, são pertença da Biblioteca da A. E. I. S. T.

C. D. 016:551.49

Bibliografia Hidrológica do Império Português — *Luís de Meneses Corrêa Acciaiuoli.*
Direcção Geral de Minas e Serviços Geológicos, 1950, vol. II, págs. 441.

C. D. 016:62

Bibliographie des Livres Français de Technologie et D'industrie — 1940-1950.
Syndicat National des Éditeurs, 1950, págs. 113.

C. D. 351.79.621.3

Regulamentação das instalações eléctricas em estabelecimentos fabris — Decreto-lei n.º 37:823 — *Direcção-Geral dos Serviços Eléctricos.*
Revista do Sindicato dos Engenheiros Auxiliares, 1950, págs. 8, preço 1$00.

C. D. 519.5

Noção de Funcional em Espaços Sem Pontos — *A. Pereira Gomes.*
Centro de Est. Matemáticos da Fac. Ciências do Porto, 1946, págs. 120.

C. D. 620.178.16:691.133

Ensaio de desgaste de mosaicos de cortiça — *Carlos Martins de Oliveira.*
Junta Nacional da Cortiça, 1944, págs. 15.

C. D. 621.315.2

Les Cables de Lyon — 1897-1947.
Número comemorativo do cinquentenário. Págs. 64.

C. D. 627.222

Considerações acerca de alguns problemas de assoreamento — *Eng.º Duarte Abecasis.*
Revista da Ordem dos Engenheiros, 1945, págs. 16.

C. D. 674.83

A parafina na indústria corticeira — *J. Mendes Aparicio.*
Junta Nacional da Cortiça, 1944, págs. 3.

C. D. 691.13

Os nossos mosaicos de cortiça para pavimentos e as normas federais americanas — *Carlos Martins de Oliveira.*
Junta Nacional da Cortiça, 1943, págs. 9.

C. D. 691.13

A humidade nas aparas de cortiça — *Carlos Martins de Oliveira.*
Junta Nacional da Cortiça, 1944, págs. 11.

C. D. 695.16

Envelhecimento Artificial de produtos betuminosos empregados na impermeabilização de Coberturas-Terraços — *Carlos Martins de Oliveira.*
Junta Nacional da Cortiça, 1943, págs. 323/337.

REVISTAS

	C. D.
A. C. E. C. — Charleroi, n.º 2 (1950)	621.3
Aeroplane (The), n.ºs 2048 a 2050	629.13
Aircraft Engineering, n.º 260	629.13
Arcos, n.º 118	621.791.052
Arquitecto Constructor (El), n.ºs 700, 701	72
Arquitectura Portuguesa, n.º 160	72
Boletim da Junta de Export. de Angola, n.º 10	382.6 (673)
Boletim da Junta N. da Cortiça, n.º 142	634.985.5
Boletim Mensal de Estatística de Angola, n.º 7	31
Boletim Mensal de Informação — Laboratório de engenharia civil, n.º 17	025.45:016:62+66/69
Boletim do Município do Lobito, n.º 1	352
Boletim Oficial do Governo da Colónia de S. Tomé e Príncipe, n.ºs 33 a 37	352
Bol. da Sociedade de Geografia de Lisboa, n.ºs 3 e 4 (1950)	910
Boletim da Sociedade Geológica de Portugal, vol. VIII, fasc. I-II	55
Brotéria, Outubro (1950)	1/3+7/8
Bulletin du Congrès des Chemins de Fer, n.º 10	385
Building Digest, n.º 10 (1950)	72
Bulletin Technique de la Suisse romande, n.ºs 19 e 20	624/628+72
Cemento y Hormigón, n.ºs 198, 199	666.9
Cinema de Amadores, n.º 52	778.5
Civil Engineering, n.º 531	624/628
Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, tomo XXIX e XXX	55 (469)

C. D.

Dyna, n.º 9 (1950) . . . . . 62+66/69
Electricité, n.º 164 . . . . . 621.3
Engenheiro Westinghouse (O), Outubro, 1950 . 621.3
Engineering, n.os 4416 a 4420 . . . . . 62+66/69
Excavating Engineer, n.º 9 . . . . . 624.13
Gazeta dos Caminhos de Ferro, n.os 1507 a 1508 385
Houille Blanche (La), n.º 4 626
Indústria Portuguesa, n.º 269 . . . . . 62+66/69
Industrie des Plastiques Modernes, n.º 5 . . . 679.5
Informaciones Iram, n.os 3-4 (1950) 389.6
Máquinas e Metais, n.os 56, 57 . . . . . 621.9+546.3
Memorial do Estado Mayor, Março-Abril (1950) . . 623
Mensário das C. do Povo (S. N. I.), n.º 52 . . (05) (061)
Metallurgia, n.º 251 669
Neptuno, n.º 195 387
Notas e Comentários — Associação Brasileira de Cimento Portland, n.º 27 . . . . . 666.9
Notícias do Estado da Índia, n.os 1, 2 352
Ossature Metalique, n.º 10 . . . . . 624.014
Procedings of the Institution of Electrical Engineers (The), n.º 107 . . . . . 621.3

C. D.

Quarterly World Review n.º 19 . . . . . .
Radio Nacional (E. N.), n.os 689, 690 . . . 621.396/7
Recherche Aéronautique (La), n.º 17 . . . . 629.13
Relatório da Administração Geral do Porto de Lisboa, volume 1 (1949) 31:351.82
Revista de Caminos, 2.º trimestre 625
Revista Danfoss, n.º 1 (1950) 621 (05)
Revista Electrotécnica, n.º 9 . . . . . 621.39
Revista da Escola de Minas — Ouro Preto — Brasil, n.º 1 (1950) 622
Revista de las Fuerzas Militares, n.º 1 (1950) . . 623
Revista Industrial y Fabril, n.º 47 . . . . . 66+66/69
Revista de Obras Públicas, n.º 2826 . . . . 624/628
Revista da Ordem dos Engenheiros, n.º 79 62+66/69
Revista do Sindicato Nacional dos Engenheiros Auxiliares e Agentes Técnicos de Engenharia, n.os 53-54, 55-56 . . . . . 62+66/69
Rivista del Catasto e dei Servizi Tecnici Erariali, n.º 1 (1950) 526 (45)
Ténis e Golfe, n.º 1 . . . . . .
Vértice, n.º 85 . . . . . 1/3+7/8

FICHEIRO

C. D. 378:331.87

A mão-de-obra especializada (Relação entre a Indústria e o Ensino, Tirocínios, etc.).

Indústria Portuguesa, 5-950, n.º 267, págs. 257/260.

C. D. 378:72

L'ésprit de l'enseignement a l'école d'architecture de l'Université de Genève — *C. Grosgurin.*

Bulletin Technique de la Suisse Romande, 7-10-950, n.º 20, págs. 269/278.

C. D. 531.23

Momento de Inercia de la Seccion Circular Huega para el Material Hormigon Armado — *Juan J. Gomez — Cordobes Hernandez.*

Revista de Obras Públicas, 10-950, n.º 2826, págs. 522/526.

C. D 620.18:691.544

Una nueva técnica en la investigación del cemento y sus aplicaciones — *Patricio Palomar Llovet.*

Cemento y Hormigón, 7-950, vol. XVI, n.º 196, págs. 203/206.

C. D. 621.311.21.008.3

Accion Colectiva para el Desarrolo Hidroelectrico — *Conde de Guadalhorce.*

Revista de Obras Públicas, 10-950, n.º 2826, págs. 504/514.

C. D. 621.311.22

La moderna central térmica de Sewaren — *Berkley.*

Revista Industrial y Fabril, 8-950, vol. V, n.º 47, págs. 496/502.

C. D. 621.315.5

Nomogramas para cálculos relativos a efecto corona en líneas eléctricas aéreas — *K. Kohlen.*

Revista de Obras Públicas, 10-950, n.º 2826, págs. 533/534.

C. D. 621.315.6

Mesure aux fréquences acoustiques ou infra-acoustiques de la tangente de l'angle de pertes et du pouvoir inducteur spécifique des isolants électriques utilisés en basse tension — *Herou et Dubois.*

Industrie des Plastiques Modernes, 9-10-950, vol. 2, n.º 5, págs. 23/25.

C. D. 621.315.617.3

Resistência Térmica do Isolamento Silicone para Motores — *G. L. Moses.*

O Engenheiro Westinghouse, 10 950, n.º 5, págs. 136/137.

C. D. 621.315.668.1

Conservación de postes de madera para líneas eléctricas — *Miguel Serra Horta.*

Revista Industrial y Fabril, 8-950, vol. V, n.º 47, págs. 488/495.

C. D. 621.316.3.064.2

Seccionamento de Linhas e Cabos de Alta Tensão — *W. M. Leeds.*

O Engenheiro Westinghouse, 10-950, n.º 5, págs. 146/151.

C. D. 621.327.3

Luz Solar produzida por Electricidade — *R. S. Sheetz.*
O Engenheiro Westinghouse, 10-950, n.º 5, págs. 138/141.

C. D. 621.33

Carro Ferroviário Rectificador. Alimentado por C. A.; Impulsionado por C. C.
O Engenheiro Westinghouse, 10-950, n.º 5, págs. 157/158.

C. D. 621.398.2

Com um Toque Mágico (Controle Supervisor) — *W. A. Derr.*
O Engenheiro Westinghouse, 10-950, n.º 5, págs. 130/135.

C. D. 624.012.47

Quelques Ouvrages en béton précontraint construits récemment en Suisse — *F. Panchaud.*
Bulletin Tecnique de la Suisse Romande, 23-9-950, n.º 17, págs. 257/266.

C. D. 624.043—012.4:620.174

Relação entre as resistências do concreto à compressão e à tracção na flexão — *Antônio Pimentel Pinto.*
Revista Politécnica, 2-950, n.º 156, págs. 58/66.

C. D. 624.059.6

Ensayo sobre la utilización racional de los materiales de derribo en hormigones y morteros.
Cemento y Hormigón, 8-950, vol. XVI, n.º 197, págs. 256/258.

C. D. 624.07—012.4:539.411

Estudo da previsão da resistência à compressão dos concretos — *Epaminondas M. do Amaral Filho.*
Revista Politécnica, 5-945, n.º 146, págs. 345/354.

C. D. 624.073.13

El cálculo de las losas y el análisis cualitativa — *Luis Kambo.*
La Ingenieria, 4-950, vol. LIV, n.º 900, págs. 117/132.

C. D. 624.131.1 (81)

Estudo Regional dos Solos de S. Paulo — *Ernesto Pichler.*
Revista Politécnica, 2-950, n.º 156, págs. 9/13.

C. D. 624.131.37

Métodos tentativos para Ensaios Especiais de Solos — *Enrique Francisco Picker.*
Revista Politécnica, 2-950, n.º 156, págs. 51/57.

C. D. 624.131.522.4

Tensões transmitidas ao terreno por Estacas — *Heitor Antunes Martins.*
Revista Politécnica, 5-945, n.º 146, págs. 365/372.

C. D. 624.131.542

Estudo de um escorregamento de terra — *José Machado e Ayres Bierrenbach.*
Revista Politécnica, 2-950, n.º 156, págs. 35/48.

C. D. 624.135

A Teoria dos Drenos Verticais de Areia — *Milton Vargas.*
Revista Politécnica, 6-949, n.º 154, págs. 79/89.

C. D. 624.151 (81)

Fundações no Centro de S. Paulo — *Lauro Rios e F. Pacheco Silva.*
Revista Politécnica, 2-950, n.º 156, págs. 17/20.

C. D. 624.154

Régua e gráfico de influência para o cálculo de tensões devidas, respectivamente, à carga pontiforme de superfície e à carga de estaca — *Odair Grillo.*
Revista Politécnica, 2-950, n.º 156, págs. 32/34.

C. D. 624.159.2

Observações de Recalques de Edifícios em S. Paulo — *Milton Vargas.*
Revista Politécnica, 2-950, n.º 156, págs. 23/29.

C. D. 625.142.4

Traviesas de hormigón para Ferrocarriles.
Cemento y Hormigón, 7-950, vol. XVI, n.º 176, págs. 220/222.

C. D. 625.2

Le Confort des voyageurs dans les voitures, les autorails et les automotrices — *Weberg (O. G.)*
Bull. du Congrès des Chemins de Fer, 9-950, vol. XXVII, n.º 9, págs. 2073/2078.

C. D. 626.134

Revestimiento permanente, con Concreto Hidráulico, de los Canales de Riego (conclusão) — *Frederico Barona de La O.*
Cemento y Hormigón, 7-950, vol. XVI, n.º 196, págs. 213/219.

C. D. 627.824.3 (73)

Obras Hidraulicas en los Estados Unidos (continuacion) *José Antônio Garcia Diego.*
Revista de Obras Públicas, 10-950, n.º 2826, págs. 515/521.

C. D. 629.12.014

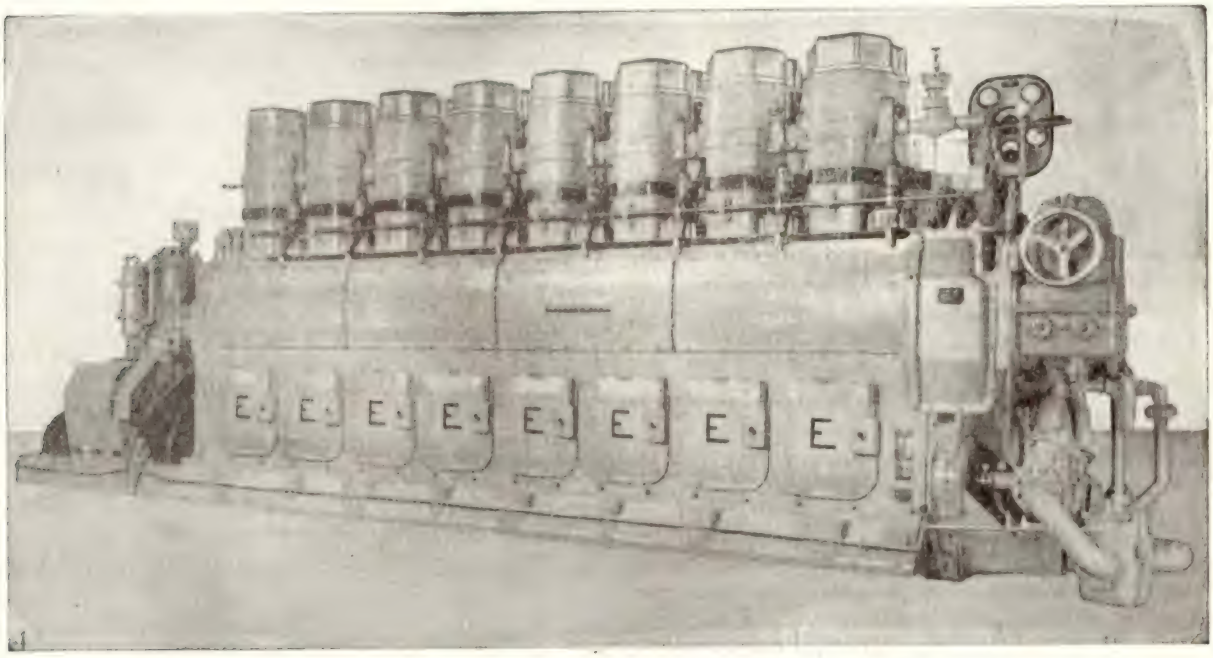
Timones y su acción sobre el gobierno de los buques (continuacion) — *Ivan A. Gavrilof.*
La Ingenieria, 4-950, vol. LIV, n.º 900, págs. 158/167.

C. D. 629.135.4 (44)

The Development of Jet — Helicopters in France — *A. Charriou.*
Aircraft Engineering, 10-950, vol. XXII, n.º 260, págs. 292/295.

ENTERPRISE

ENGINE & FOUNDRY COMPANY — U. S. A.



MOTORES DIESEL MARÍTIMOS — MOTORES DIESEL ESTACIONÁRIOS

GRUPOS DIESEL-GERADOR

45 a 2100 HP — **200 a 850 RPM** — **3 a 8 cilindros**

- Bloco de cilindros fundido numa só peça.
- Base fundida numa só peça.
- Camisas em contacto directo com a água.
- Cabeças de cilindro individuais.
- Cambota em aço forjado.
- Tirantes em aço forjado, Tipo marítimo.
- Bombas de injecção individuais.
- Válvulas em aço « SILICHROME »
- Lubrificação forçada.
- Balanceiros com sistema hidráulico para eleminação de folga.
- Válvula de arranque em todos os cilindros.
- Com ou sem sobre-alimentação.

CONSTRUÇÃO ROBUSTA — SERVIÇO CONTÍNUO — ECONOMIA

REPRESENTANTES:

• TERMO-MECANICA •

LIMITADA

AVENIDA ALMIRANTE REIS, 247, 1.º — **LISBOA**

SMEIA
apresenta um
NOVO EQUIPAMENTO
Caterpillar
estudado para o
TRACTOR
Caterpillar
A BARRA DE
COMANDO
HIDRAÚLICO
ABRE VALAS
ESCARIFICADOR
CHARRUA
DE
DISCOS
SUBSOLADOR
SOCIEDADE DE MECANIZAÇÃO INDUSTRIAL E AGRÍCOLA S.A.R.L
TELEG.- SMEIA · AVENIDA A - Nº 8 (AREEIRO) · LISBOA · TELEF. 70028

Fábrica Nacional de Condutores Eléctricos, L.da

VENDA NOVA — AMADORA

•

CONDUTORES ELÉCTRICOS

CEL

Fabricados pela indústria nacional segundo as Normas de segurança das instalações de Baixa Tensão

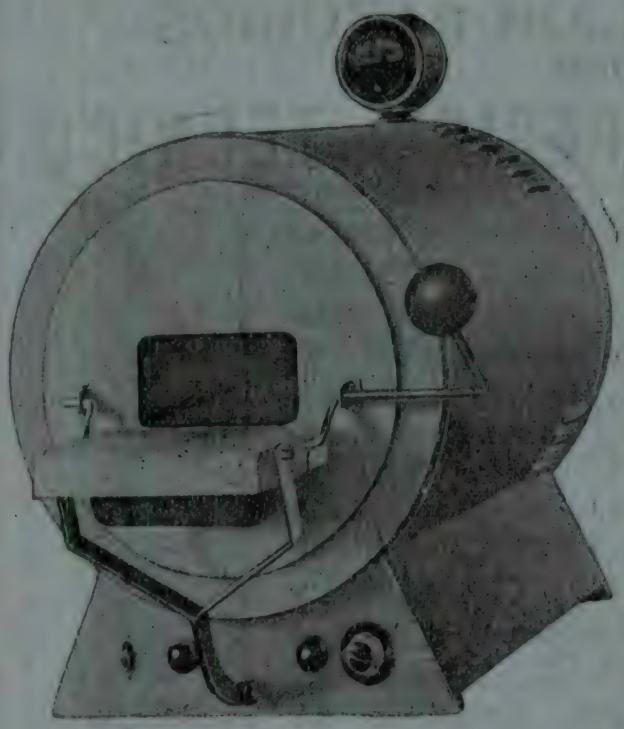
•

CONCESSIONÁRIOS GERAIS:

SODIL — Sociedade Distribuidora, L.da

R. NOVA DA TRINDADE, 15-C

LISBOA



Heraeus

Fornos de mufla, estufas de vácuo bacteriológicas e em atmosférico

Material de vidro Schott, Pierox e nacional

Porcelana Staatlich - Berlin e nacional

Aparelhos: Potenciómetros, colorímetros, etc.

Fornecimentos completos para Laboratórios.

AURELIANO J. NEVES, L.DA

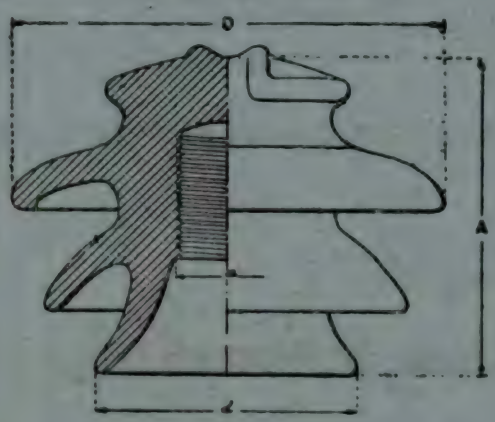
RUA DA PRATA, 234, 2.º

Telef. 2 8323

Fábrica de Porcelana da Vista Alegre, L.da

FUNDADA EM 1824

LISBOA — Sede: Largo da Biblioteca, 17 — Fábrica em Ilhavo — AVEIRO



Além de porcelanas domésticas e artísticas fabrica em larga escala

PORCELANAS
PARA USOS INDUSTRIAIS

E **PORCELANAS**
ELÉCTRICAS DE BAIXA E ALTA TENSÃO

DEPOSITOS:

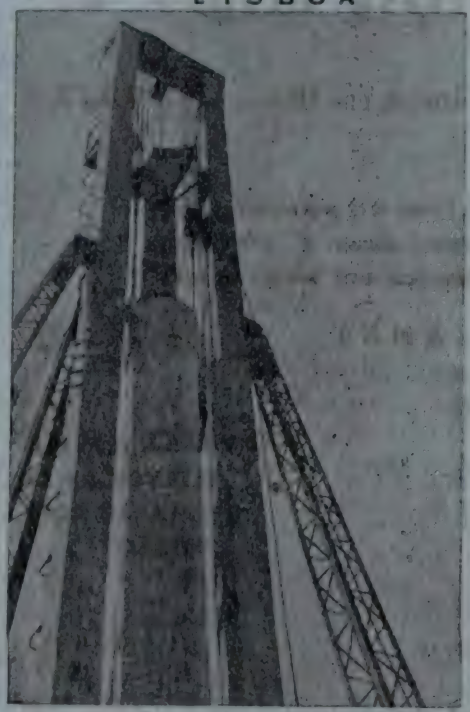
LISBOA — Largo do Chiado, 18 — Rua Cândido dos Reis — PORTO

OFICINAS E LABORATÓRIOS DO INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

As oficinas pedagógicas do Instituto Superior Técnico, de CARPINTARIA DE MOLDE, de INSTRUMENTOS DE PRECISÃO e de ELECTROTÉCNICA, fornecem todo o género de material escolar e de demonstração para o ensino técnico. Nos laboratórios de QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICA INDUSTRIAL E DE MINERALOGIA executam-se análises para o público

Para quaisquer informações, dirigir-se ao secretário da comissão executiva

CONSTRUÇÕES TÉCNICAS, LIMITADA
PRAÇA DO MUNICÍPIO 13, 3.º
TELEF. 22344
LISBOA



Máquina para execução de estacas

FUNDAÇÕES

MÁRMORES

aos melhores preços
Em todas as aplicações

IIII

A MAIOR PRODUÇÃO DO PAÍS

IIII

Pedidos à

Sociedade dos Mármores de Portugal, L.da

Rua de S. Domingos de Benfica, 63

LISBOA

TOPOGRAFIA GERAL

Pelo Eng.º Carvalho Xerez

2 VOLUMES

✸

Preço de cada volume encadernado

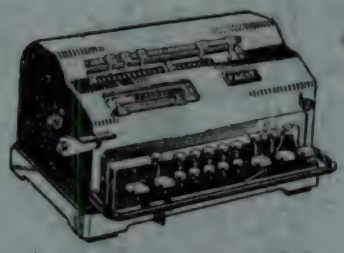
150$00

Desconto de 10 % aos assinantes

✸

EDIÇÃO DA TÉCNICA

A calculadora mais barata da sua classe



FACIT

a calculadora que mais se vende em todo o Mundo

Sistema de 10 simples teclas. Fabricada na Suécia

AGENTES EXCLUSIVOS EM PORTUGAL

SOCIEDADE COMERCIAL LUSO-AMERICANA, L.DA

RUA DA PRATA, 145 — TELEF. 2 3083 — LISBOA

RUA SÁ DA BANDEIRA, 339 — TELEF. 2 2248 — PORTO

ASKANIA — WERKE

BERLIN

Casa especializada em instrumentos científicos para:

Topografia, Geodésia, Geofísica, Astronomia, Astrofísica, Meteorologia, Oceanografia, e Instrumentos de controle para todas as indústrias e laboratórios

REPRESENTANTES EXCLUSIVOS:

J. WIMMER & Co.

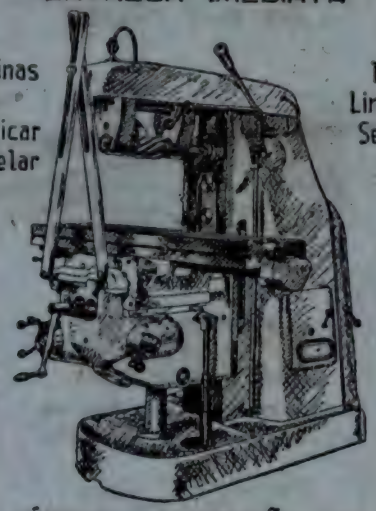
AV. 24 DE JULHO, 34 — LISBOA — TEL. 6 0127

MÁQUINAS DE FRESAR UNIVERSAIS

ENTREGA IMEDIATA

Máquinas de Rectificar Escatelar

Tornos Limadores Serrotes Etc.



MÁQUINAS DE PRECISÃO, LDA.
Rua da Boavista 49-1º

Agentes no Porto
BARBOSA & CARVALHO, LDA.
Rua José Falcão, 61

ELECTRO-ARCO
LIMITADA

ELECTRODIOS
POSTOS E ACESSORIOS
PARA A SOLDADURA ELECTRICA

MATERIAL APROVADO PELO
LLOYD'S REGISTER OF SHIPPING

FÁBRICA E LABORATÓRIOS
VENDA NOVA — AMADORA

LISBOA
RUA SILVA CARVALHO, 239 — TEL 63649

PORTO
RUA GUEDES DE AZEVEDO, 131-TEL 21277

INGERSOLL-RAND, L.DA

Compressores — Material para minas
Ferramentas Pneumáticas
Bombas centrífugas — Guinchos eléctricos e a ar comprimido
Condensadores de vapor — Motores «Diesel»
Equipamentos de refrigeração

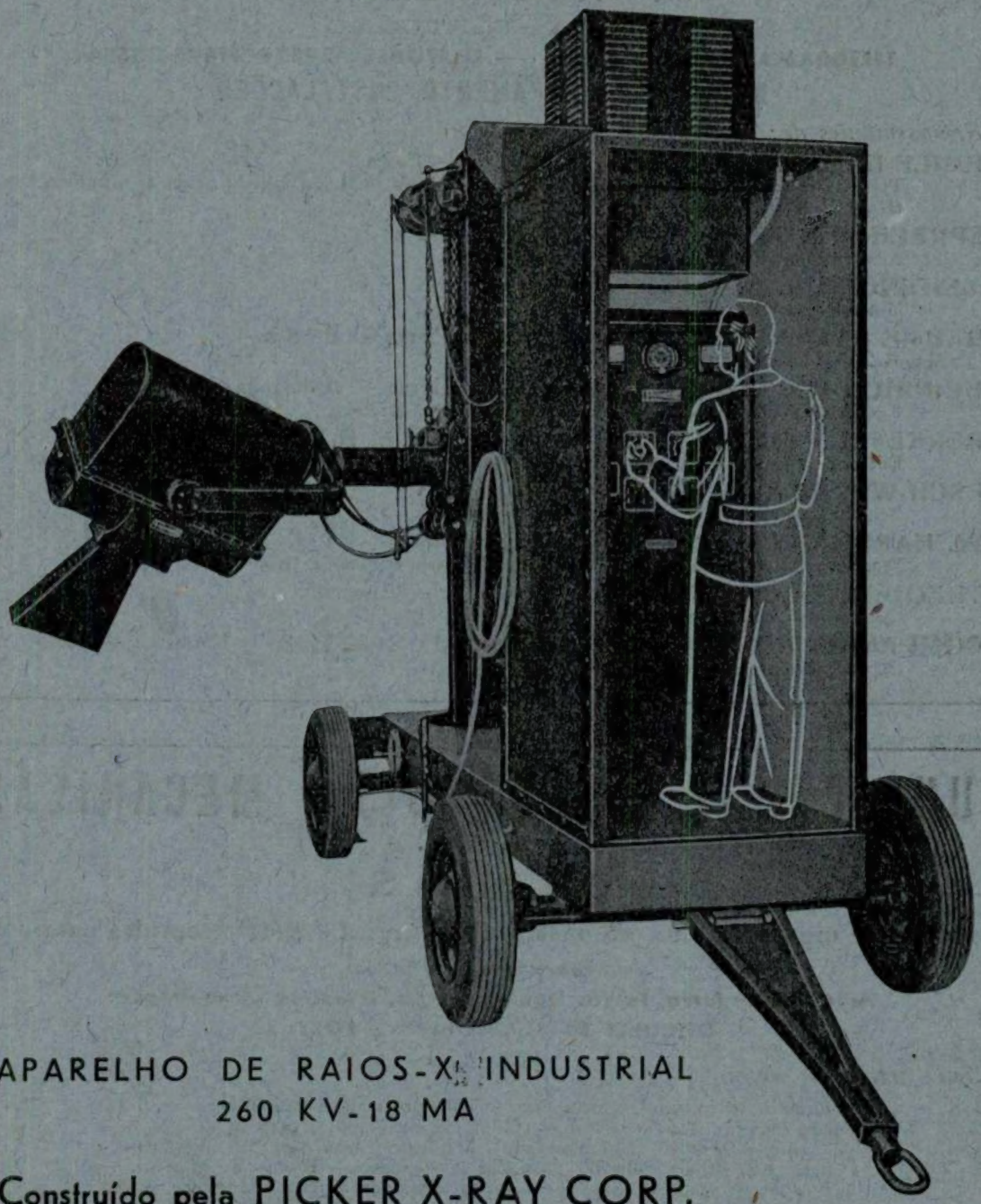
Largo do Corpo Santo, 28-2.º
LISBOA

Telef. 2 3212 / 2 9671

Teleg. INGERSOLL

Nas Colónias
METROCOL, LDA.
LUANDA

Para equipamento de garagem
C. SANTOS, LDA.
LISBOA PORTO COIMBRA



APARELHO DE RAIOS-X INDUSTRIAL
260 KV-18 MA

Construído pela PICKER X-RAY CORP.

REPRESENTANTE EXCLUSIVO EM PORTUGAL

INSTITUTO PASTEUR DE LISBOA

LISBOA **PORTO** **COIMBRA**

AZEVEDO & PESSI, L.DA

RUA NOVA DO ALMADA, 46

LISBOA — PORTUGAL

TELEGRAMAS: PESSIL-LISBOA — TELEFONES: 29879-24495-20354

MÁQUINAS, EQUIPAMENTO, INSTALAÇÕES

Representantes de:

EMILE HAEFELY & C.ie S. A. — Basileia — Suíça
Transformadores de potência e medida, Condensadores estáticos, Rebobinagem de máquinas eléctricas, Material isolante

SPRECHER & SCHUH, S. A. — Aarau — Suíça
Aparelhagem eléctrica, Disjuntores-Ortojectores

MEIDINGER, S. A. — Basileia — Suíça
Motores e ventiladores eléctricos

BAUME & MARPENT, S. A. — Haine St. Pierre — Bélgica
Material de caminhos de ferro, Pontes, Gasómetros

HEINRICH FLOTTMANN G. m. b. H. — Herne — Alemanha
Equipamento perfurador, Demolidores, Compressores, Martelos

BERKEFELD FILTER GESELLSCHAFT, m. b. H. — Celle — Alemanha
Filtros para água, vinho, óleos. Instalações de depuração e amaciamento de água, desferrização

ESCH-WERKE K. G. — Duisburgo — Alemanha
Britadoras, trituradoras, instalações de tratar pedras

W. HARTMANN & C° — Hamburg — Alemanha
Escavadoras, transportadores de lata, Scrapers, Vagonetas, Carris, Aços

THEODOR TILEMANN K. G. — Gevelsberg — Alemanha
Cabos de aço, cadeias, correntes

COMPANHIA PORTUGUESA DO COBRE, S. A. R. L. — Contumil — Porto
Cobre, latão, alumínio e respectivas ligas

FUNDIÇÃO E CONSTRUÇÃO MECÂNICAS

S. A. R. L.

OEIRAS

Uma grande organização na «**Indústria Metalúrgica e Metalomecânica nacional**»

Com **Fábrica** onde se produz:

Fundição de ferro, Ferros Ligas e Metais, Esmaltes — Esmaltagem

OFICINAS DE SERRALHARIA E FORJAS

Alguns artigos de série:

Banheiras de ferro fundido esmaltado — Todos os artigos sanitários para casa de banho e cozinha — Caldeiras e radiadores para aquecimento central — Salamandras — Fogões e fogareiros a gás — Fogões a lenha e carvão — Escadas e escadotes — Tábuas de engomar — Material para construção civil (aros para clarabojas, sifões de pátio, ventiladores, portinholas, olhos de boi, autoclismos, etc.) — Bancos de jardim — Candeeiros para iluminação pública, etc

PROJECTOS, ORÇAMENTOS E EXECUÇÃO DE INSTALAÇÕES E AQUECIMENTO CENTRAL

Vendas directas ao comércio da especialidade

Telef. Oeiras { Administ. 156 / P. B. X. 126/127

Teleg. Fundição — OEIRAS

Correio: Apartado 711
LISBOA — CENTRAL

SECÇÃO DE AQUECIMENTO

Av. António Augusto de Aguiar, 7-A

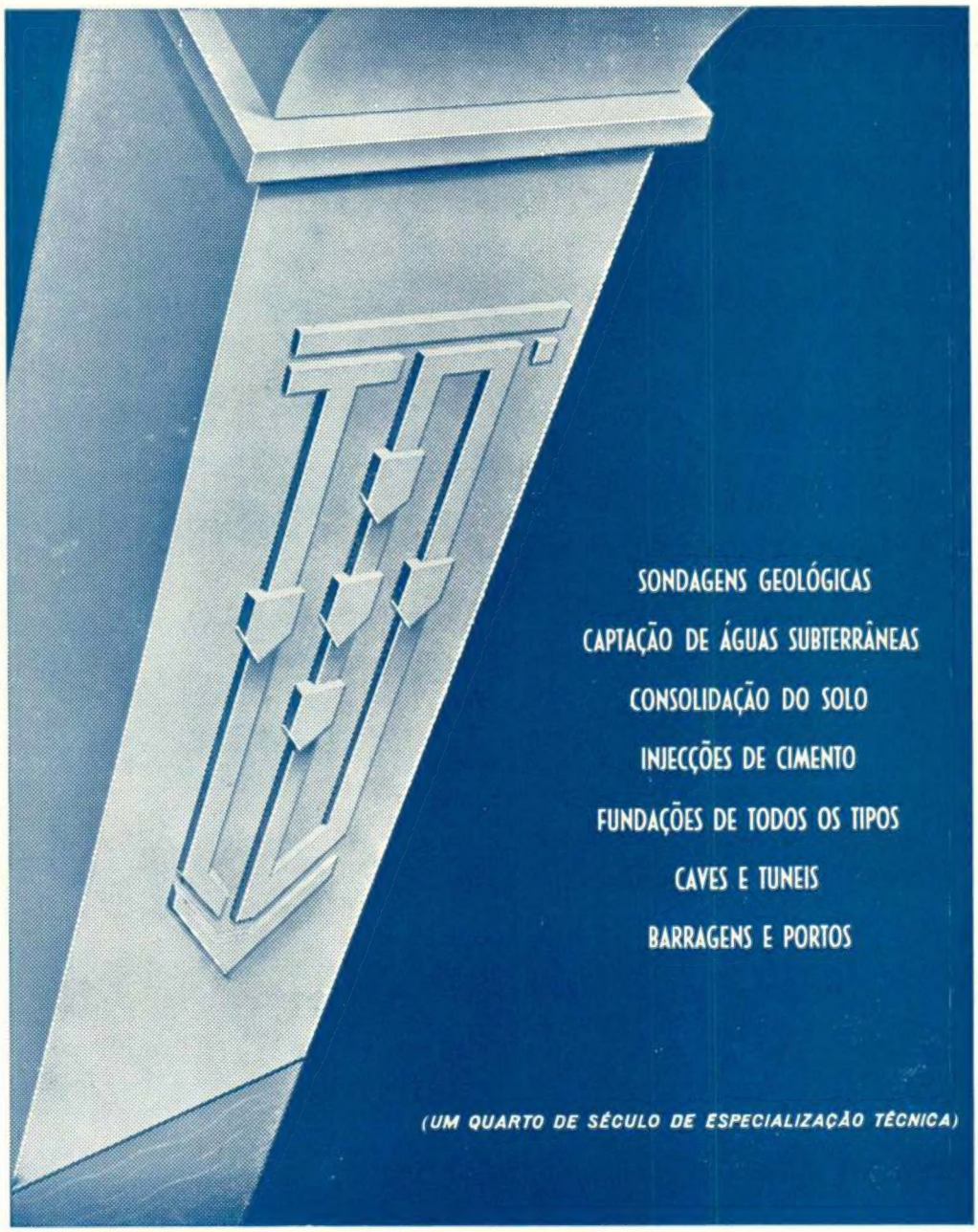
Telefone 4 1110

Emprêsa de Sondagens e Fundações

TEIXEIRA DUARTE, L.DA

RUA DA BETESGA, 57. 3.°
TELEF. 3 2774

LISBOA



SOCIEDADE ANÓNIMA

BROWN, BOVERI & CIE.

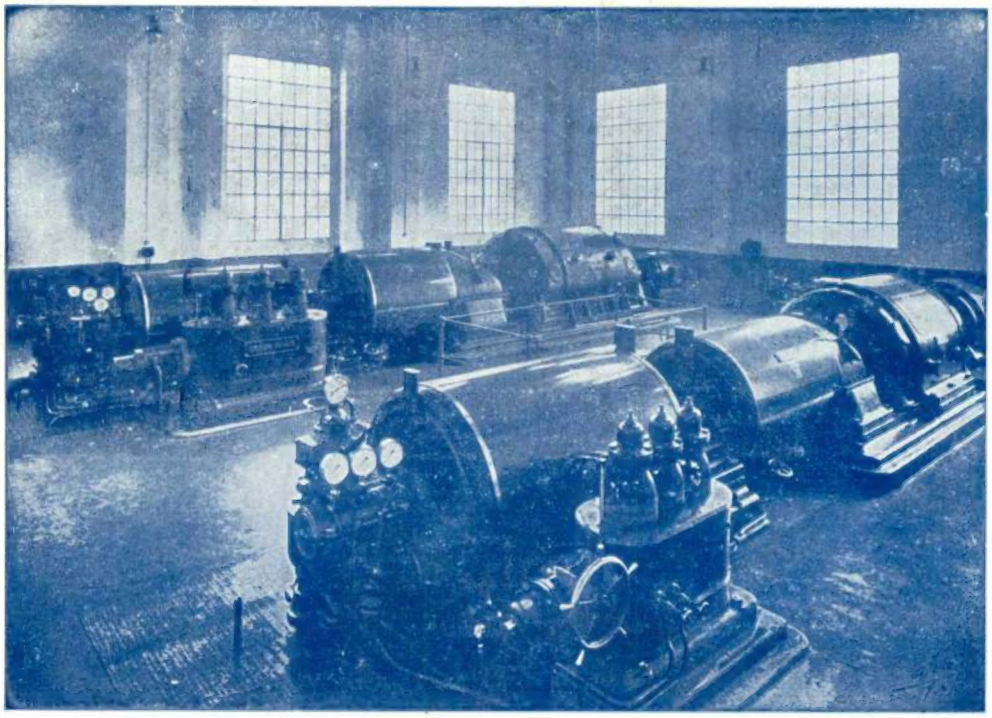
BADEN (SUISSA)

Representante geral para Portugal e Colónias:

EDOUARD DALPHIN

Escritório Técnico: Praça de D. João I, 25, 3.º Dir. // PORTO // Tel. 2411

Máquinas eléctricas, transformadores, mutadores, aparelhos para alta e baixa tensão. Montagem completa de centrais termo e hidro-eléctricas. Electrificação de fábricas e de caminho de ferro. Locomotivas, e auto-motoras eléctricas e Diesel-eléctricas. Máquinas de extracção. Turbinas a vapor. Geradores de vapor Velox. Máquinas frigoríficas. Grupos e transformadores para a soldadura pelo arco. Fornos eléctricos. Comandos eléctricos especiais para tôdas as máquinas utilizadas nas Fábricas de Fiação, Tecelagem, Acabamentos, Estamparia, Cimento, Moagem, Material de alta frequência, Telegrafia, Telefonia, Telecomando, etc.



S. A. União Eléctrica Portuguesa — Setúbal
Turbo-grupos de 6.400 kW